ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

97. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SIEBENUNDNEUNZIGSTER BAND

Mit 398 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 23. September 1935.

Seite

Chr. Füchtbauer und **H.-J. Reimers,** Störung hoher Caesiumterme durch Grenzkohlenwasserstoffe und Messungen am Dublett $1s$—$3p$ der Kaliumhauptserie. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1935) . . 1

F. Keller, Strömungsverlauf zwischen einer kleinen (punktförmigen) Glimmkathode und einer sehr großen (unendlichen) Anode bei Glimmentladungen in verschiedenen Gasen. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1935) 8

H. W. Dangers, Über die Eigenschaften durch Ultraschallwellen in Gelatine peptisierten Halogensilbers. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1935) 34

Karl Mengelkoch, Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1935) 46

F. Rasetti, Über die beim Einfangen von langsamen Neutronen emittierten γ-Strahlen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1935) 64

V. Dolejšek und **J. Marek,** Über die L-Absorptionskanten des Protactiniums (91). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1935) 70

Gertrud Scharff, Über die Gültigkeit der Beckerschen Beziehung für die Anfangspermeabilität von stark gezogenem Nickeldraht. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1935) 73

E. Englert, Der negative Matteucci-Effekt. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1935) 83

E. Englert, Verschiebung des Curie-Punktes durch Zug. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1935) 94

Erwin W. Müller, Eine Methode zur photographischen Messung der Intensität von Spektrallinien. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1935) 97

Witold Jacyna, Zur Bestimmung der absoluten Temperatur des normalen Wassergefrierpunktes. (Über ψ_0-Grenzwerte.) (Eingegangen am 18. Juli 1935) 107

Seite

A. Güntherschulze und **H. J. Hesse,** Ein neuer Effekt an Drähten mit Koronaentladung. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1935) 113

I. Godnew und **A. Sswerdlin,** Wärmekapazität, Entropie und freie Energie der Dämpfe des Schwefels S_2 bei Temperaturen zwischen 100 und 5000° K. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juli 1935) 124

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 11. Oktober 1935.

Jorgen Koch und **Wilhelm Walcher,** Ionenoptische Abbildungen mit elektrischen Linsen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1935) . . 131

S. M. Mitra, Polarisierte Fluoreszenz organischer Verbindungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1935) 138

A. Veerabhadra Rao, Intensität und Polarisation der Raman-Streuung in Flüssigkeiten. (Eingegangen am 1. Juli 1935) 154

Heinrich Lüder, Zerstäubung von Metallen durch Aufprall langsamer Ionen und Messung des Schwellenwertes der Zerstäubung. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1935) 158

B. Grundström, Die Feinstruktur der *C*-Bande von Calciumdeutrid. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1935) 171

Walter Glaser, Zur Bildfehlertheorie des Elektronenmikroskops. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1935) 177

Hans Awender, Alfred Thoma und **David M. Tombs,** Die Bahnen des Elektrons im Magnetron unter Berücksichtigung der Raumladungen. I. (Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1935) 202

Kugao Nakabayasi, Über die Kerntheorie. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1935) 211

B. Timm und **R. Mecke,** Untersuchungen zum Raman-Effekt organischer Moleküle. (Das Schwingungsspektrum von Acrylsäurenitril und Äthylenoxyd.) (Eingegangen am 2. September 1935) 221

W. Herzog, Über den Gebrauch des Glimmerhaloschattenkompensators von Szivessy und Dierkesmann. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1935) 225

W. Herzog, Die Temperaturabhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes von Nitrobenzol beim Umwandlungspunkt. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1935) 233

R. Fleischmann, Erregung von sekundärer γ-Strahlung durch Neutronen. I. Teil: Allgemeines; Erscheinungen in Paraffin. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1935) 242

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 18. Oktober 1935.

Seite

R. Fleischmann, Erregung von sekundärer γ-Strahlung durch Neutronen. 2. Teil: Messungen an Eisen, Kupfer, Cadmium, Blei. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1935) 265

Fritz Heidenreich, Untersuchungen über die Polarisation der Raman-Streuung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1935) 277

H. Geiger und **O. Zeiller,** Über Häufigkeit und Größe der von den kosmischen Ultrastrahlen in Blei ausgelösten Schauer. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1935) 300

Ernst Wilhelmy, Über die Breite der $K\alpha$-Linien von gasförmigem Krypton und von Elementen in chemischen Verbindungen. (Aus dem Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1935) 312

S. Datta und **Parimal Chandra Bose,** Die Vakuumbogenspektren von Rubidium und Lithium. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1935) . . . 321

Hans Hermann Paul, Über die Schichtung der positiven Säule in der Glimmentladung bei Wasserstoff. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1935) 330

H. Beck, Zum Mechanismus der Hochfrequenzentladung. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1935) 355

H. Beck, Über die Kathodenperlenentladung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. August 1935) 376

H. Beck, Die Verstärkung von Hg-Linien in einer Hg-H_2-Entladung bei Trocknung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1935) 382

V. Njegovan, Versuch einer kinetischen Deutung des inneren Effektes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. August 1935) 390

P. Selényi, Elementare Ableitung des Gesetzes der Raumladungsströme. (Eingegangen am 30. August 1935) 395

A. J. Nikiforow und **T. M. Swiridow,** Die Kathode als Strombegrenzer und Stromausschalter. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1935) 398

August Upmark, Eine Berichtigung. (Eingegangen am 11. September 1935) 402

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 25. Oktober 1935.

Arno Gastell, Über eine Apparatur mit neuartiger Kompensationsvorrichtung zur gleichzeitigen Messung der Ionisationsstöße und der Intensität der Ultrastrahlung. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1935) 403

Seite

Arno Gastell, Experimentelle Untersuchungen über die Ionisationsstöße der Ultrastrahlung. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1935) 414

V. Petržílka, Längsschwingungen von rechteckigen Quarzplatten. Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1935) 436

A. v. Hippel, Das „Zählen" von Gasentladungen als Raumladungsproblem. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1935) 455

Werner Braunbek, Über die elektrische Leitfähigkeit komprimierter Metalldämpfe. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1935) . . 482

H. Ullmann, Vergleichende Messungen der Leitfähigkeit der Bunsenflamme mit Gleich- und Wechselstrom. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 95.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1935) 496

W. Nernst, Physikalische Betrachtungen zur Entwicklungstheorie der Sterne. (Eingegangen am 7. September 1935) 511

P. Jordan, Zur Quantenelektrodynamik. III. Eichinvariante Quantelung und Diracsche Magnetpole. (Eingegangen am 20. September 1935) 535

Heinrich Strübig, Das Potential eines mit Elektronen beschossenen isolierten Auffangschirmes. (Vorläufige Mitteilung aus dem Institut für angewandte Physik der Hamburgischen Universität.) (Eingegangen am 20. September 1935) 538

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 12. November 1935.

Hans Hörmann, Temperaturverteilung und Elektronendichte in frei brennenden Lichtbögen. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1935) 539

Th. G. Kujumzelis, Raman-Spektra von Gläsern. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1935) 561

D. Coster und **F. Brons,** Zur Deutung der Störungen in den zweiten positiven Stickstoffbanden. (Eingegangen am 26. September 1935) 570

E. Orowan, Zur Kristallplastizität. IV. Weitere Begründung des dynamischen Plastizitätsgesetzes. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1935) 573

Richard Herzog, Ablenkung von Kathoden- und Kanalstrahlen am Rande eines Kondensators, dessen Streufeld durch eine Blende begrenzt ist. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1935) 596

Heinrich Cordes, Das Absorptionsspektrum des Jodmoleküls im Vakuumultraviolett. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. September 1935) . . . 603

Seite

Karl Heinz Kreuchen, Messung geringer Lichtintensitäten mit Hilfe von Zählrohren. II. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik, Heidelberg.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1935) 625

Paul Gombás, Eine statistische Störungstheorie. I. Störungsrechnung in der Thomas-Fermischen Theorie ohne Austausch. (Eingegangen am 26. September 1935) 633

L. Courvoisier, Über Beobachtungsreihen zur Kontrolle des Nachweises der Lorentz-Kontraktion mittels Libellen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1935) 655

M. Kornetzki, Der Magnetostriktionsvolumeneffekt von Nickel und Magnetit. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1935) 662

H. Hermann, Herleitung der Paulischen Form des Laplaceschen Operators. (Eingegangen am 25. September 1935) 667

Witold Jacyna, Bemerkung über die neue Auffassung der kritischen Erscheinungen. (Eingegangen am 30. September 1935) 669

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 25. November 1935.

F. Seidl und **E. Huber,** Einwirkung von Röntgen- und γ-Strahlen auf piezoelektrische Kristalle. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1935) 671

J. J. Hermans, Über die Ionenbeweglichkeit. (Eingegangen am 8. September 1935) 681

Erich Fetz, Über aushärtbare Bronzen auf Kupfer-Nickel-Zinn-Basis. VI. Addition von Kalthärtung und Ausscheidungshärtung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1935) 690

Chr. Füchtbauer und **P. Schulz,** Der Einfluß von Fremdgasen auf die hohen Hauptserienlinien des Natriums. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Oktober 1935) 699

Hannes Alfvén, Ein Verstärker für Ströme von der Größenordnung 10^{-13} Amp. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1935) 708

Hannes Alfvén, Registrierung von der Ionisationskurve eines einzelnen α-Teilchens. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1935) 718

O. Scherzer, Zur Neutrinotheorie des Lichts. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Oktober 1935) 725

R. G. J. Fraser, H. S. W. Massey und **C. B. O. Mohr,** Bemerkung über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1935) 740

Seite

S. Valentiner, Über das System Nickel-Mangan. II. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1935) 745

W. Rogowski und **A. Wallraff,** Fremdionisierung und Durchschlagssenkung bei Gasen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Oktober 1935) . 758

P. Tartakowsky und **W. Poddubny,** Über die Natur der *U*-Zentren in Alkalihalogenidkristallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1935) 765

W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und **T. Parfentjew,** Über den negativen Kohäsionsdruck. (Eingegangen am 30. September 1935) . . . 774

Fritz Sauter, Zur Lösung der Dirac-Gleichung für ein zentralsymmetrisches Kraftfeld. (Eingegangen am 22. Oktober 1935) 777

Autorenregister 785

Störung hoher Caesiumterme durch Grenzkohlenwasserstoffe und Messungen am Dublett $1s - 3p$ der Kaliumhauptserie.

Von **Chr. Füchtbauer** und **H.-J. Reimers** in Rostock.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1935.)

Es wird die Verschiebung der Caesiumlinien $1s - 7p$ bis $1s - 30p$ durch Methan, Äthan und Propan gemessen. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen starke Rotverschiebung, die wie beim Argon in der Serie bis zu einem Grenzwert zunimmt. Die Verschiebung wächst mit steigender Molekelgröße. Für Methan und Äthan wird der von der Dielektrizitätskonstante herrührende Anteil Δ_ε nach Fermi abgespalten. In Tabelle 4 sind alle in Rostock gemessenen Werte des Verschiebungsanteils Δ_0 für acht Gase zusammengestellt. — In einem zweiten Teil der Arbeit werden Messungen am Dublett $1s - 3p$ der Kaliumhauptserie mitgeteilt. Tabelle 5 gibt die Halbwertsbreiten und die Verschiebungen für dieses Dublett mit verschiedenen Gasen.

In den Arbeiten von Füchtbauer-Schulz-Brandt[1]) sowie Amaldi-Segré[2]) wurde festgestellt, daß für hohe Serienglieder die in cm^{-1} gemessene Verschiebung gleich einem konstanten Grenzwert ist. Durch die Theorie von Fermi[3]) gewinnt dieser Verschiebungsgrenzwert besonderes Interesse.

Bei den bisherigen Untersuchungen über die Störung der Alkaliterme wurden als Störgase benutzt entweder Edelgase oder doch Gase, deren Molekel aus gleichartigen Atomen zusammengesetzt ist. Um diese Messungen auch auf heterogene Moleküle auszudehnen, wurden in vorliegender Arbeit die Grenzverschiebungen für Methan, Äthan und Propan gemessen.

In einem zweiten Teil der Arbeit wird über Messungen an dem Dublett $1s - 3p$ der Kaliumhauptserie mit Helium, Neon, Argon, Stickstoff, Wasserstoff, Methan, Äthan und Propan als Störgasen berichtet.

I. Messungen am Caesium-Serienende.

Versuchsanordnung und Apparate sind im wesentlichen wie bei Füchtbauer-Reimers[4]) schon beschrieben.

Methan und Propan befanden sich in Stahlbomben und wurden aus diesen direkt in das Versuchsrohr gedrückt. Diese Gase wurden uns von der I. G. Farben zur Verfügung gestellt. Der Reinheitsgrad war für Methan 98,3%,

---

[1]) Chr. Füchtbauer, P. Schulz u. A. F. Brandt, ZS. f. Phys. **90**, 403, 1934. — [2]) E. Amaldi u. E. Segré, Cim. **11**, 145, 1934. — [3]) E. Fermi, Cim. **11**, 157, 1934. — [4]) Chr. Füchtbauer u. H.-J. Reimers, ZS. f. Phys. **95**, 1, 1935.

für Propan 92,3%. Das Äthan wurde aus Äthylbromid in ätherischer Lösung nach Grignard hergestellt und in einen Quecksilberdruckturm gefüllt, mit dem das Äthan in die Versuchsapparatur gepreßt werden konnte. Ausfrieren der Ätherdämpfe erfolgte durch Kohlensäureschnee. Alle Gase wurden zur Trocknung über Phosphorsäureanhydrid und hochaktives Kieselgel geleitet. Die Druckablesung erfolgte bei Methan und Propan an einem Manometer von Eckardt, bei Äthan direkt am Druckturm.

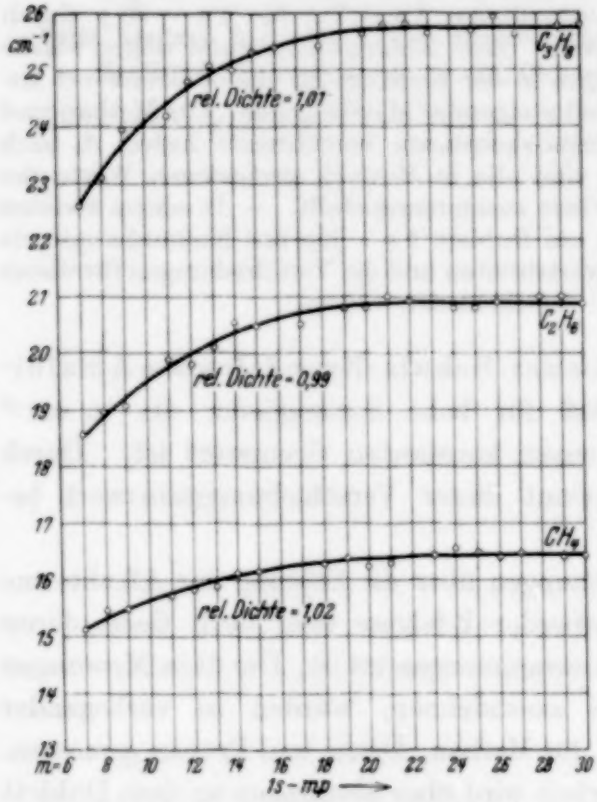


Fig. 1. Verschiebung der Caesiumlinien durch Kohlenwasserstoffe.

Messungen. Bei den Kohlenwasserstoffen wurde die Verschiebung bis zum 30. Glied gemessen, um die Grenzwerte bei hohen Seriengliedern zu erhalten. In den Tabellen 1 bis 3 sind die einzelnen Meßergebnisse wiedergegeben. Die wenigen in den Tabellen fehlenden Linien sind durch Emissionslinien im Kontinuum verdeckt. Fig. 1 zeigt für alle drei Kohlenwasserstoffe den Kurvenverlauf der Verschiebung. Die drei untersuchten *Kohlenwasserstoffe* zeigen alle starke *Rotverschiebung*, die *mit steigender Molekelgröße zunimmt*. Der Kurventypus ist der des Argons. Die relative Dichte wurde bei den drei Gasen möglichst gleich genommen, um die Kurven ohne Umrechnung vergleichen zu können. Dies ist um so mehr von Vorteil, da die Berechnung des Verschiebungsanteils Δ_σ nach Fermi nur für zentralsymmetrische Moleküle gelten könnte. Zentralsymmetrisch ist aber nur das Methan, während die höheren Homologen axialsymmetrisch sind.

Berechnung des vom Stoßquerschnitt abhängigen Verschiebungsanteils. Wie bei den Edelgasen wird auch hier nach Fermi der von der Dielektrizitätskonstante ε herrührende Anteil Δ_ε abgespalten. Für das zentralsymmetrische Methan ist das ohne weiteres gerechtfertigt; wahrscheinlich auch für die höheren Kohlenwasserstoffe mit Rücksicht auf die Rotation des Moleküls. Die Δ_σ Werte reduzieren wir auf die relative Dichte 1.

Tabelle 1. Verschiebung Caesium-Serienende/CH_4.
$T = 546°$ abs., rel. Dichte = 1,02.

$1s - mp$	Platten mm	Å	cm^{-1}	$1s - mp$	Platten mm	Å	cm^{-1}
$1s - 7p$	1,126	1,748	15,13	$1s - 19p$	1,521	1,689	16,38
$1s - 8p$	1,188	1,733	15,47	$1s - 20p$	1,522	1,674	16,26
$1s - 9p$	1,184	1,622	15,48	$1s - 21p$	1,531	1,678	16,30
$1s - 10p$	—	—	—	$1s - 22p$	—	—	—
$1s - 11p$	1,320	1,679	15,74	$1s - 23p$	1,558	1,690	16,44
$1s - 12p$	1,321	1,674	15,83	$1s - 24p$	1,574	1,700	16,56
$1s - 13p$	1,395	1,673	15,88	$1s - 25p$	1,578	1,698	16,58
$1s - 14p$	1,428	1,685	16,11	$1s - 26p$	1,573	1,682	16,41
$1s - 15p$	1,437	1,681	16,16	$1s - 27p$	1,579	1,686	16,47
$1s - 16p$	—	—	—	$1s - 28p$	—	—	—
$1s - 17p$	—	—	—	$1s - 29p$	1,583	1,681	16,42
$1s - 18p$	1,504	1,683	16,30	$1s - 30p$	1,588	1,682	16,43

Tabelle 2. Verschiebung Caesium-Serienende/C_2H_6.
$T = 546°$ abs., rel. Dichte = 0,99.

$1s - mp$	Platten mm	Å	cm^{-1}	$1s - mp$	Platten mm	Å	cm^{-1}
$1s - 7p$	1,381	2,144	18,57	$1s - 19p$	1,931	2,142	20,97
$1s - 8p$	1,455	2,125	18,97	$1s - 20p$	1,949	2,143	20,80
$1s - 9p$	1,524	2,089	19,09	$1s - 21p$	1,969	2,142	20,79
$1s - 10p$	—	—	—	$1s - 22p$	1,971	2,149	20,91
$1s - 11p$	1,671	2,122	19,89	$1s - 23p$	—	—	—
$1s - 12p$	1,683	2,088	19,80	$1s - 24p$	1,977	2,135	20,80
$1s - 13p$	1,763	2,116	20,12	$1s - 25p$	1,985	2,136	20,80
$1s - 14p$	1,821	2,148	20,54	$1s - 26p$	1,999	2,141	20,90
$1s - 15p$	1,825	2,136	20,49	$1s - 27p$	—	—	—
$1s - 16p$	—	—	—	$1s - 28p$	2,019	2,151	21,00
$1s - 17p$	1,895	2,122	20,51	$1s - 29p$	2,023	2,150	20,99
$1s - 18p$	—	—	—	$1s - 30p$	2,016	2,137	20,87

Tabelle 3. Verschiebung Caesium-Serienende/C_3H_8.
$T = 546°$ abs., rel. Dichte = 1,01.

$1s - mp$	Platten mm	Å	cm^{-1}	$1s - mp$	Platten mm	Å	cm^{-1}
$1s - 7p$	1,685	2,613	22,61	$1s - 19p$	—	—	—
$1s - 8p$	1,772	2,588	23,10	$1s - 20p$	2,401	2,641	25,64
$1s - 9p$	1,916	2,622	23,96	$1s - 21p$	2,421	2,655	25,80
$1s - 10p$	—	—	—	$1s - 22p$	2,433	2,653	25,80
$1s - 11p$	2,038	2,586	24,21	$1s - 23p$	2,426	2,633	25,64
$1s - 12p$	2,111	2,619	24,80	$1s - 24p$	2,439	2,639	25,73
$1s - 13p$	2,199	2,640	25,07	$1s - 25p$	2,450	2,636	25,70
$1s - 14p$	1,217	2,615	25,00	$1s - 26p$	2,479	2,660	25,94
$1s - 15p$	2,249	2,636	25,31	$1s - 27p$	2,463	2,632	25,64
$1s - 16p$	2,292	2,639	25,40	$1s - 28p$	—	—	—
$1s - 17p$	—	—	—	$1s - 29p$	2,479	2,638	25,77
$1s - 18p$	2,350	2,632	25,42	$1s - 30p$	2,491	2,641	25,79

Wir erhalten so:

1. *Methan*: rel. Dichte = 1,02; Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 1{,}000974$

$$\Delta = 16{,}45\ \text{cm}^{-1} \text{ nach Rot}$$
$$\Delta_\varepsilon = 2{,}76\ \text{cm}^{-1} \text{ nach Rot}$$
$$\Delta_\sigma = 13{,}69\ \text{cm}^{-1} \text{ nach Rot}$$

$$\boxed{\Delta_{\sigma\,\text{red}} = 13{,}41\ \text{cm}^{-1} \text{ nach Rot.}}$$

2. *Äthan*: rel. Dichte = 0,99; Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 1{,}001\,50$

$$\Delta = 20{,}89\ \text{cm}^{-1} \text{ nach Rot}$$
$$\Delta_\varepsilon = 4{,}09\ \text{cm}^{-1} \text{ nach Rot}$$
$$\Delta_\sigma = 16{,}80\ \text{cm}^{-1} \text{ nach Rot}$$

$$\boxed{\Delta_{\sigma\,\text{red}} = 16{,}97\ \text{cm}^{-1} \text{ nach Rot.}}$$

Für Propan ist bisher weder die Dielektrizitätskonstante noch der Brechungsindex gemessen, so daß hier vorläufig Δ_ε noch nicht abgespalten werden kann.

Die *Wirkungsquerschnitte* gegenüber langsamen Elektronen berechnen sich zu:

$$\text{Methan: W.-Q.} = 73\ \text{cm}^2/\text{cm}^3;$$
$$\text{Äthan: W.-Q.} = 120\ \text{cm}^2/\text{cm}^3.$$

Vergleich der Wirkungsquerschnitte mit den Ramsauer-Kurven. Ramsauer und Kollath[1]) sowie Brüche[2]) haben die Wirkungsquerschnitte der Paraffine gegenüber Elektronen nach der elektrischen Methode gemessen.

Tabelle 4.

Gas	$\Delta\sigma$ red	Wirkungsquerschnitt	Benutztes Alkalimetall
He	6,1 cm^{-1} Violett	15	Na, K
Ne	0,7 cm^{-1} „	0,23	Na, K
Ar	7,95 cm^{-1} Rot	25	Na, K
Kr	17,20 cm^{-1} „	121	Cs
Xe	31,6 cm^{-1} „	412	Cs
Hg	9,30 cm^{-1} Violett	35	Cs
CH_4	13,41 cm^{-1} Rot	73	Cs
C_2H_6	16,97 cm^{-1} „	120	Cs

[1]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **4**, 91, 1930. — [2]) E. Brüche, ebenda, S. 387.

Die Kurven dieser Wirkungsquerschnitte sehen denen der Edelgase sehr ähnlich und haben insbesondere für kleine Elektronengeschwindigkeiten wahrscheinlich ein Minimum. Beim Methan ist dieses Minimum von Ramsauer und Kollath bei etwa 0,7 Volt festgelegt, für die höheren Homologen ist es nur angedeutet. In Fig. 2 haben wir jetzt unsere Messungen für die Elektronengeschwindigkeit $\to 0$ eingetragen und sehen, daß sie mit den Kurven durchaus verträglich sind. Es konnte also auch bei den Paraffinen festgestellt werden, daß die spektroskopisch gemessenen Wirkungsquerschnitte die elektrisch gemessenen in sinnvoller Weise ergänzen.

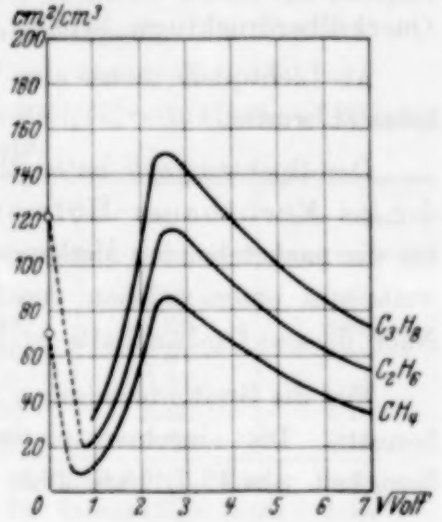


Fig. 2. Endpunkte der W.-Q.-Kurven aus Verschiebungsmessungen, ausgezogene Kurven nach Brüche, Ramsauer und Kollath; punktierter Verlauf nicht gemessen.

In der Tabelle 4 lassen wir jetzt eine Zusammenstellung der bisher in Rostock gemessenen $\Delta_{v\,\mathrm{red}}$ und der Wirkungsquerschnitte folgen.

II. Messungen am zweiten Glied der Kaliumhauptserie.

Über Fremdgaseinfluß an der zweiten Linie der Kaliumhauptserie arbeiteten Petermann[1]) und Watson-Margenau[2]). Petermann hat die Verbreiterung durch Stickstoff und Wasserstoff gemessen, Watson-Margenau Verbreiterung und Verschiebung durch Stickstoff. Aufgabe der nachstehenden Messungen ist es, einerseits die Stickstoffbreiten nachzuprüfen, andererseits die Untersuchungen an dieser Linie abschließend zu ergänzen. So wurden Breiten und Verschiebung gemessen von Helium, Neon, Argon, Stickstoff, Wasserstoff, Methan, Äthan und Propan.

Versuchsanordnung. Prinzipiell ist die Versuchsanordnung der im Teil I beschriebenen analog. Für die Edelgase und Stickstoff wurde ein 250 mm langes Absorptionsrohr aus Suprax benutzt bei einer Ofenlänge von 1300 mm. Um bei Wasserstoff und den Kohlenwasserstoffen die Temperatur bei gleicher Absorptionstiefe möglichst niedrig zu halten — um Hydridbildung zu vermeiden — wurde für diese Zwecke ein Rohr von

[1]) R. Petermann, Rostocker Dissertation 1930; zusammenfassende Tabelle bei Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, ZS. f. Phys. **87**, 96, 1933. — [2]) W. Watson u. H. Margenau, Phys. Rev. **44**, 748, 1933.

2200 mm Länge benutzt. Der Ofen hatte dann eine Länge von 2500 mm. Das Kalium wurde unter Vakuum eindestilliert, die Gase wurden aus den Stahlflaschen in die Apparatur gepreßt. Beim Äthan wurde wieder der Quecksilberdruckturm benutzt.

Als Lichtquelle diente eine Wolfram-Punktlichtlampe, die mit 7,5 Amp. belastet wurde.

Der Spektrograph hatte $2^1/_2$ Prismen in Autokollimation. Es ist das der bei Füchtbauer-Hofmann[1]) beschriebene Spektrograph, der aber für die nachstehenden Messungen statt des Objektivs von 800 mm Brennweite mit einem solchen von 2000 mm Brennweite ausgestattet wurde. Nach diesem Umbau hatte er bei 4044 Å eine Dispersion von 1,48 Å/mm.

Für die Breitenmessungen wurde ein fünfstufiges Absorptionsplättchen benutzt. Die einzelnen platinzerstäubten Streifen hatten eine Durchlässigkeit von 12,7, 18,6, 28,3, 42,8, 62,5%.

Ergebnisse. In der Tabelle 5 sind zunächst unsere sämtlichen Messungen am Dublett 4044, 4047 zusammenfassend dargestellt, und zwar reduziert auf 760 mm und die den Meßtemperaturen sehr nahe liegende Temperatur 473° abs. Gemessen wurde für jedes Gas bei mehreren Drucken. Wie schon in der Arbeit von Füchtbauer-Gössler[2]) wurde auch in vorliegender Arbeit festgestellt, daß bei niedrigen Seriengliedern — hier also bei der zweiten Kaliumlinie — für die untersuchten Drucke (bis zu etwa 4 Atm.) die Breite und die Verschiebung innerhalb der Fehlergrenzen dem Druck proportional sind. Erst bei höheren Drucken stellten Watson-Margenau (l. c.) fest, daß die Verschiebung und die Breite etwas stärker zunimmt als die Dichte.

Tabelle 5. Halbwertsbreiten in cm^{-1}, reduziert auf 760 mm Fremdgasdruck und $T = 473°$ abs.

Fremdgas	Halbwertsbreite		Verschiebung	
	4044	4047	4044	4047
Helium	1,16	0,84	—	—
Neon	0,47	0,41	0,09	0,09
Argon	1,49	1,27	0,47	0,53
Stickstoff	1,09	0,95	0,59	0,48
Wasserstoff	1,66	1,38	0,19	0,13
Methan	1,13	1,02	0,81	0,59
Äthan	1,04	0,88	0,93	0,67
Propan	0,99	0,78	1,02	0,72

[1]) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Wied. Ann. **43**, 1914. — [2]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, ZS. f. Phys. **93**, 648, 1933.

Man sieht, daß Verschiebung und Halbwertsbreite durchaus nicht parallel gehen (vergl. besonders Stickstoff und Wasserstoff). Tabelle 6 gibt die Messungen nur für die Halbwertsbreiten des Heliums wieder als Beispiel für die gute Übereinstimmung der einzelnen Messungen.

Tabelle 6. Verbreiterung Kalium/Helium 4044/47, reduziert auf 760 mm und $T = 473^0$ abs.

Komponente	T Grad	p mm	Å	cm^{-1}	cm^{-1} red.
4047	499	4405	0,755	4,63	0,82
4047	476	2385	0,438	2,69	0,86
4047	476	2385	0,436	2,67	0,85
4044	461	2190	0,545	3,34	1,15
4044	476	2385	0,590	3,62	1,16
4044	476	2385	0,592	3,63	1,16
				Im Mittel für langwellige Linie	0,84
				Im Mittel für kurzwellige Linie	1,16

Für Stickstoff bekam Petermann die Halbwertsbreite 1,05 cm^{-1}_{red} für die kurzwelligere Linie, 1,00 cm^{-1}_{red} für die langwelligere Linie. Vorstehende Messungen ergeben 1,09 bzw. 0,95 cm^{-1}_{red}. (Alles reduziert auf 760 mm und 473^0.) Es konnte also der Wert von Petermann mit großer Genauigkeit bestätigt werden.

Die Verschiebung durch Helium ist bei unserer Linie so klein, daß sie nicht mehr einwandfrei gemessen werden konnte, es konnte lediglich ein geringes *Zusammenrücken des Dubletts* festgestellt werden. Es scheint hier gerade der Fall vorzuliegen, daß die Verschiebung von Rot nach Violett wechselt und deshalb nahezu den Wert Null hat. Füchtbauer-Gössler stellten fest, daß dieser Übergang bei Caesium/Helium zwischen dem ersten und zweiten, bei Caesium/Neon zwischen dem zweiten und dritten Glied der Caesiumhauptserie liegt. Bei Kalium/Helium liegt er also fast genau beim zweiten Glied der Hauptserie.

Wir danken der I. G. Farben A.-G. für die Überlassung der Kohlenwasserstoffe, sowie der Linde A.-G. für die Bereitstellung von Edelgasen. Für Überlassung von Apparaten sind wir der Helmholtz-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu großem Dank verpflichtet.

Rostock, Physikalisches Institut, 1. August 1935.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Strömungsverlauf zwischen einer kleinen (punktförmigen) Glimmkathode und einer sehr großen (unendlichen) Anode bei Glimmentladungen in verschiedenen Gasen*).

Von **F. Keller** in Dresden.

Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1935.)

Theoretisch wie experimentell wurde folgendes gefunden: 1. Strömen die Elektronen lediglich durch Diffusion von der Kathode zur Anode, so ist die Stromdichte vor der Anode $j = C/r^3$, wenn r der Fahrstrahl von der punktförmig gedachten Elektronenquelle (negatives Glimmlicht) zum Aufpunkt auf der Anode ist. Dieser Fall liegt bei völlig reinen Edelgasen vor, wenn sich vor der Kathode genügende Mengen von Elektronen befinden. 2. Strömen die Elektronen unter der Wirkung eines elektrischen Feldes von der Kathode zur Anode, so ist die Stromdichte vor der Anode $j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L}$. Dabei ist L_0 die Senkrechte von der Kathode zur Anode, L die Länge der elektrischen Kraftlinie zum Aufpunkt. Dieses Gesetz gilt für reine Edelgase, wenn die Elektronen vor der Kathode verknappt werden, so daß eine Feldstärke auftritt. Wahrscheinlich auch bei Stickstoff. 3. Bei Wasserstoff wird die Strömung an der Anode wieder auf eine kleine Fläche zusammengezogen. Infolgedessen gilt bei Wasserstoff das Gesetz $j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L}$ nur für die Mittelebene zwischen Kathode und Anode. 4. Bei Sauerstoff und Stickstoff liegt Ionenmanteleffekt vor. Die Strömung bildet einen ziemlich scharf abgegrenzten Schlauch, dessen Durchmesser bei Sauerstoff etwa gleich dem der Kathode ist, während er bei Wasserdampf wesentlich geringer ist. Die bei den Versuchen angewandten Drucke betrugen 1 bis 8 Tor, die Elektrodenabstände 4,5 bis 20 cm, die Stromstärken 0,5 bis 50 mA.

Das Problem, in welcher Weise bei einer Glimmentladung zwischen einer sehr kleinen Kathode und einer sehr großen Anode die Strömung von der Kathode zur Anode verläuft, ist meines Wissens bisher überhaupt noch nicht erörtert worden, hauptsächlich wohl, weil die ganz überwiegende Menge der Gasentladungsuntersuchungen in engen Röhren ausgeführt worden ist, in denen es dieses Problem nicht gibt.

1. Theorie des Problems.

Die erschöpfende experimentelle Lösung des Problems würde darin bestehen, den gesamten Raum zwischen Kathode und Anode mit einer Sonde abzutasten. Da dür jeden Punkt eine vollständige Strom-Spannungskurve

*) Dissertation der Technischen Hochschule zu Dresden.

(Langmuir-Charakteristik) aufzunehmen wäre, wäre zur Durchmessung der gängigen Gase bei verschiedenen Drucken und Elektrodenabständen eine ungeheuere Zahl von Messungen nötig, die aber noch mit dem Einwand behaftet wäre, daß die Sonde die Stromverteilung stört. Viel einfacher gestalten sich die Versuche, wenn die Anode in eine größere Anzahl konzentrischer Ringe unterteilt und aus der auf jeden Ring treffenden Stromstärke die Stromdichte berechnet wird, mit der die Strömung auf die Anode auftrifft. Gelingt es aber, für diese Stromdichte ein Gesetz zu finden, dessen Variable der Abstand Kathode—Anode ist, so ist damit auch die Stromdichte im gesamten Raum zwischen Kathode und Anode bekannt.

Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist allerdings an eine Voraussetzung geknüpft. Es dürfen vor der Anode keine besonderen Grenzbedingungen auftreten, die die Stromdichte *auf* der Anode gegenüber der Dichte unmittelbar *über* der Anode verändern. Es ist also in jedem Fall nachzuweisen, daß diese Bedingung erfüllt ist.

Die Strömung langsamer Elektronen zwischen punktförmiger Kathode und großer Anode läßt sich theoretisch in drei Gruppen einteilen, nämlich: 1. Diffusionsströmung, 2. Gradientenströmung, 3. Ionenmantelströmung.

1. Reine Diffusionsströmung. Im Falle der reinen Diffusionsströmung ohne Gradienten[1]) zwischen punktförmiger Kathode und großer Anode läßt sich die Stromdichteverteilung auf der Anode berechnen. Es läßt sich nämlich leicht nachweisen, daß das die Strömung bedingende Konzentrationsfeld vollständig durch das elektrostatische Feld zwischen einer Punktladung und einer Ebene abgebildet werden kann.

Die für beide Felder analogen Größen sind:

Konzentrationsfeld	*elektrostatisches Feld*
Von der Kathode in der Zeiteinheit gelieferte Elektronenmenge	Punktladung e
Elektronenkonzentration N	elektrisches Potential φ
Konzentrationsgefälle (grad N)	Potentialgefälle (grad φ)
= Konstante × Strömung	= Feldstärke $\mathfrak{E}$
Stromdichte auf der Senke j	Flächenladungsdichte w

Die elektrische Feldstärke an der Oberfläche der Ebene läßt sich mit Hilfe der Thomsonschen Spiegelbilder in bekannter Weise berechnen. Sie ist:

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\varphi = -\frac{2a \cdot e}{r^3}.$$

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **77**, 703, 1932; G. Zimmermann, ebenda **91**, 767, 1934.

Die der Feldstärke proportionale Flächenladungsdichte auf der Ebene ist:

$$\omega = \frac{C}{r^3}$$

Dabei ist a der Abstand der Punktladung von der leitenden Ebene und r die Entfernung eines Punktes der Ebene von der Punktladung. Überträgt man diese Lösung auf das Konzentrationsfeld, so ergibt sich für das Konzentrationsgefälle unmittelbar über der Ebene:

$$\text{grad } N = \frac{C}{r^3} \cdot \tag{1}$$

Die Stromdichte auf der Anode läßt sich folgendermaßen berechnen:

Ist N die Elektronenkonzentration, v die Strömungsgeschwindigkeit und e die Ladung der Elektronen, dann ist nach v. Engel und Steenbeck:

$$v = -\frac{D}{N} \cdot \text{grad } N, \tag{2}$$

wobei D der Diffusionskoeffizient und grad N das Konzentrationsgefälle ist.

Ferner ist die Stromdichte an irgendeiner Stelle:

$$j = N \cdot v \cdot e. \tag{3}$$

Hieraus folgt:

$$j = -D \cdot e \cdot \text{grad } N. \tag{4}$$

Setzt man diesen Wert in Gleichung (1) ein, so ergibt sich die Stromdichte auf der Anode zu:

$$j = \frac{C'}{r^3} \cdot$$

Danach ist also bei reiner Diffusion die Stromdichte auf der Anode der dritten Potenz des Abstandes von der punktförmigen Kathode umgekehrt proportional.

2. Reine Gradientenströmung. — a) Der Weglängengradient ist so klein, daß noch keine Raumladung an der Anode entsteht, weil noch genügend positive Ionen im Konzentrationsgefälle gegen den Gradienten zur Anode gelangen. Bei reiner Gradientenströmung tritt an Stelle des Konzentrationsgefälles das elektrostatische Feld. Die Konzentration der Elektronen ist gleich der Feldliniendichte. Die Elektronengeschwindigkeit ist jetzt durch den Gradienten bedingt.

Die Stromdichte ist hier:

$$j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L} \cdot$$

[L = Länge der Kraftlinien (graphisch ermittelt) und L_0 = Länge der auf dem Mittelpunkt der Anode senkrecht stehenden Kraftlinie = Abstand Kathode—Anode.] Denn längs der Kraftlinie L ist die mittlere Feldstärke und damit die Stromstärke im Verhältnis L_0/L kleiner als längs der axialen Kraftlinie L_0, denn bei kleiner Feldstärke $\mathfrak{E}$ ist v proportional $\mathfrak{E}$.

b) Übergang zwischen reiner Diffusionsströmung und reiner Gradientenströmung. Es liegt die Erwartung nahe, daß, wenn durch irgendwelche Mittel von einer reinen Diffusionsströmung allmählich zu einer Feldströmung übergegangen wird, die beobachtete Stromdichteverteilung ebenso allmählich von der ersten in die zweite Form übergeht. Es ist hierzu aber die Frage zu beantworten, ob es denn experimentell möglich ist, einen solchen allmählichen Übergang von einer reinen Konzentrationsströmung zu einer Gradientenströmung zu verwirklichen. Die reine Konzentrations-(Diffusions-)strömung, wie sie zwischen einer freien Glimmentladungskathode und einer Anode in Argon und Neon[1]) besteht, beruht darauf, daß die Konzentration der Elektronen im Glimmlicht der Kathode so lange steigt, bis das Konzentrationsgefälle ausreicht, um den geforderten Strom zu liefern, wozu eine verhältnismäßig außerordentlich große Elektronenkonzentration nötig ist. Das ist aber nur möglich, wenn der Gradient unmerklich ist.

Sobald jetzt durch irgendein Mittel, beispielsweise durch Verknappung der Elektronen mittels einer Hohlkathode, ein elektrostatisches Feld erzeugt wird, beseitigt dieses sofort die große Elektronenkonzentration vor der Kathode dadurch, daß es die Elektronen wegsaugt. Wenn also ein merkliches Feld erzeugt wird, tritt die Elektronenströmung durch Diffusion praktisch vollkommen gegenüber der Elektronenströmung durch das elektrische Feld zurück.

c) Der Weglängengradient ist so groß, daß eine zur zusätzlichen Ionisierung führende Raumladung nötig ist, weil ohne sie nicht genügend positive Ionen an der Anode vorhanden sind. Diese Raumladungszone ist um so dicker, je geringer die Stromdichte ist. Dann ist folgender Fall möglich: Die Ionisierung wird bei geringerer Stromdichte wegen der Stoßverluste, insbesondere infolge häufiger unelastischer Stöße, um so unwirksamer. Sie bessert sich um so mehr, je größer die Stromdichte, je dünner also die Raumladungszone wird, bis schließlich die Stoßzahl so klein geworden ist, daß eine weitere Verringerung der Dicke der Raumladungszone wieder zu einer Verringerung der Ionisierung führt.

[1]) G. Zimmermann, l. c.

In diesem Falle wird die Entladung an der Anode gezwungen, sich auf eine ganz bestimmte Stromdichte zu konzentrieren (Fall des Wasserstoffs). Trotz beliebig großer Anode liegt hier also der Fall der Strömung zwischen „punktförmiger" Kathode und „punktförmiger" Anode vor. Offenbar ist in diesem Fall die Strömung symmetrisch zu beiden Seiten der Mittelebene verteilt. In der Mittelebene gilt:

$$j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L}.$$

(L = Länge einer Feldlinie zwischen Kathode und Mittelebene, L_0 = Länge der auf der Mittelebene senkrecht stehenden Feldlinie = halber Abstand Kathode—Anode.)

3. Ionenmantelströmung. In elektronegativen Gasen schnürt sich die Entladung zwischen Kathode und Anode zu einem engen, in manchen Gasen hell leuchtenden Schlauch zusammen. Die Ursache dieser Form der Strömung ist der Ionenmanteleffekt[1]). Der Durchmesser dieses Schlauches ist um so kleiner, je stärker die Bildung negativer Ionen in dem betreffenden Gase ist. Die Aufgabe, aus der Elektronenanlagerungswahrscheinlichkeit die Dicke des Entladungsschlauches und des Ionenmantels zu berechnen, ist sehr schwierig und geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. In ihr soll vielmehr lediglich das für eine spätere Theorie erforderliche Material beigebracht werden. Bei der Ionenmantelströmung ist eine Zusammenziehung der Entladung an der Anode zwecks Erzielung einer genügenden Raumladung nicht mehr erforderlich, da hier bereits der Ionenmantel für eine hinreichende Stromdichte sorgt.

II. Apparatur.

Als Entladungsgefäß wurde ein Rezipient R von 250 mm Innendurchmesser und 310 mm Höhe benutzt, auf dessen Grundplatte G die Anode A durch Glas isoliert (s. Fig. 1 und 2) lag. Sie bestand aus einer Fe-Scheibe (A_1) (Fig. 2) von 17 mm Durchmesser und 10 Eisenringen von je 9 mm Breite, die konzentrisch um die Innenscheibe angeordnet waren. Der Außendurchmesser des größten Ringes war 206 mm. Die Dicke der Ringe und der Scheibe war 5 mm, der Abstand zweier solcher Teilanoden 0,4 mm. Die einzelnen Ringe waren durch 0,3 mm dicke Glasstückchen gegeneinander isoliert. Jede Teilanode war mit einer Zuführung z von 0,3 mm dickem Cu-Draht versehen. Die Ringe lagen auf zwei halbkreisförmigen Glasplatten g_1 und g_2, und diese auf einer Glasscheibe g_3, deren Durchmesser gleich dem Außendurchmesser des größten Anodenringes war. Zwischen dieser Platte (g_3) einerseits und den

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **91**, 724, 1934.

beiden halbkreisförmigen Platten (g_1 und g_2) andererseits waren die Zuführungen z so angeordnet, daß sie sich gegenseitig nicht berühren konnten und vollkommen gegen die Entladung abgeschirmt waren. Der aus den Glasplatten herausragende Teil der Zuführungen war durch etwa 0,7 mm dicke Glasröhrchen isoliert und dadurch gleichzeitig gegen die Entladung abgeschirmt. Zum Schutze gegen aktive Molekülgase war die ganze Anode durch Kathodenzerstäubung verplatiniert.

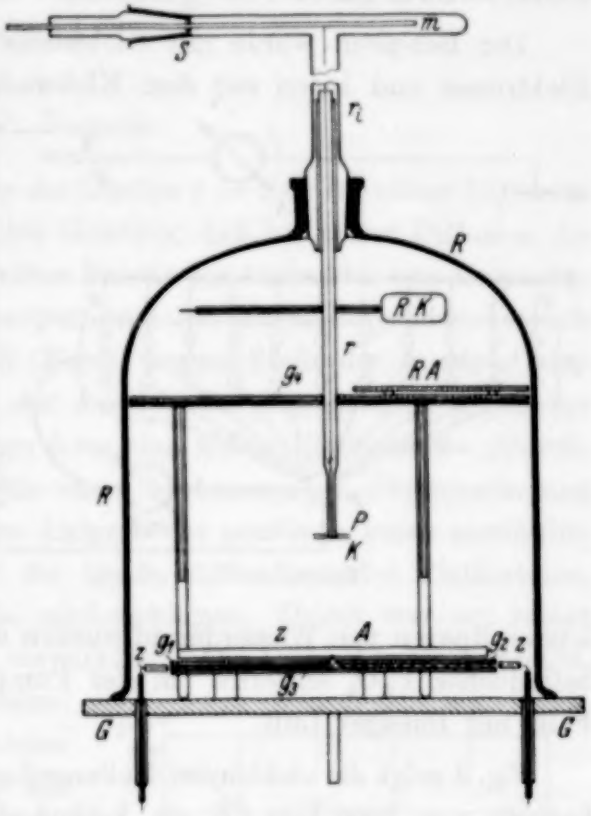


Fig. 1.

Die Kathode K, die teils als Hohlkathode, teils als kleine kreisförmige Scheibe ausgebildet war, hing genau über der Mitte der Anode. Die Teile der Kathodenoberfläche, die die Entladung nicht bedecken sollte, waren durch Glas, Glimmer oder isoliert gelagerte Platten aus Fe abgeschirmt. Die Kathodenzuführung — eine dünne Litze aus Cu — war an dem Messingstab m befestigt, der in den Drehschliff S mit Siegellack eingekittet war. Durch Drehen des Schliffes konnte auf diese Weise der Abstand Anode —Kathode verändert werden. Das Glasrohr r, das die Kathodenzuführung gegen die Entladung abschirmte, paßte mit geringer Reibung in das Glasrohr r_4 und bewirkte die Beibehaltung der zentrischen Lage der Kathode in bezug auf die

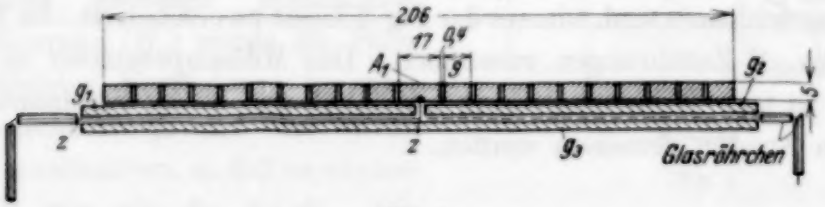


Fig. 2.

Anode bei Veränderung des Abstandes Anode—Kathode. Als Kathodenmaterial wurde fast ausschließlich Platin benutzt. Für Versuche mit

Molekülgasen ist jedes andere Material ungeeignet, da sonst die Kathodenoberfläche durch die hochgradig aktiven Gase chemisch angegriffen wird und dadurch die Entladungsverhältnisse an der Kathode unkontrollierbar gestört werden. Außerdem wird die Anode durch Kathodenzerstäubung ebenfalls mit einer störenden Schicht überzogen, die von der Anodenmitte nach dem Rande zu dünner wird. Dadurch wird die Verteilung der Stromdichte auf der Anode völlig verzerrt.

Der Rezipient wurde mit Klebwachs außen so abgedichtet, daß die Elektronen und Ionen mit dem Klebwachs nicht in Berührung kommen konnten. Die elf Zuführungen zu den Teilanoden wurden durch zwei Öffnungen von 5 mm Durchmesser in der Grundplatte des Rezipienten nach außen geführt und mit Siegellack abgedichtet. Sie waren durch dünne Glasröhrchen gegeneinander isoliert. Alle Kittstellen waren gut gegen die Entladung abgeschirmt. Die letzten Spuren von Wasserdampf wurden durch im Entladungsgefäß selbst befindliches P_2O_5 entfernt. In der Pumpleitung befand sich stets eine Falle mit flüssiger Luft.

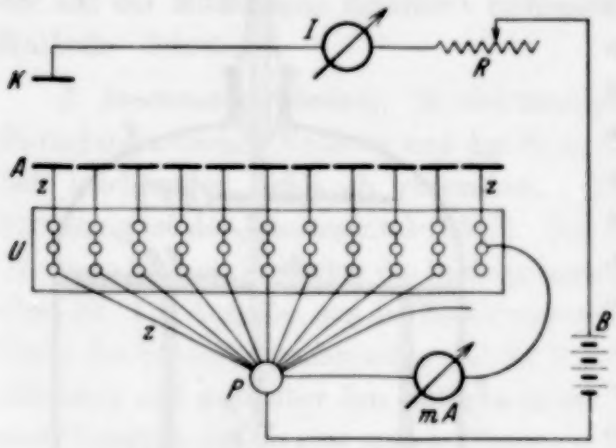


Fig. 3.

Fig. 3 zeigt die elektrische Meßanordnung. B ist eine Akkumulatorenbatterie von 2500 Volt, R ein veränderlicher Wasserwiderstand, J ein Amperemeter, das zur Messung des gesamten Entladungsstromes dient, K die Kathode, A die elffach unterteilte Anode. Die Zuführungen z der Teilanoden führen zu dem Vielfachumschalter U. Dieser besteht aus einer Hartgummiplatte, auf der 33 Telephonbuchsen montiert sind, von denen je 3 kurzgeschlossen sind, wie aus der Fig. 3 leicht zu ersehen ist. Im Punkt P laufen die elf Zuführungen zusammen. Das Milliamperemeter mA kann dadurch in jede Teilanodenleitung geschaltet und so die Stromanteile der einzelnen Anoden gemessen werden.

III. Reinigung der Gase.

Zur hochgradigen Reinigung der Edelgase wurde ein zweites Elektrodenpaar in den Rezipienten eingebaut. Die Kathode bestand aus Magnesium,

das im Vakuum destilliert war, die Anode aus Eisen. Die Getterung beruhte auf der Zerstäubung der Magnesiumkathode durch eine kräftige Glimmentladung. Die Magnesiumkathode RK (siehe Fig. 1) und die ihr gegenüberstehende Anode RA befanden sich im oberen abgerundeten Teil des Rezipienten. Durch die Glasscheibe g_4, die auf einem auf drei Glasrohren gelagerten Eisenring lag, wurde die Reinigungsentladung vom eigentlichen Versuchsraum des Rezipienten zur Vermeidung von Störungen bis auf einen schmalen ringförmigen Spalt getrennt.

IV. Versuche.

1. Experimentelle Bestätigung des Gesetzes $j = C/r^3$ bei reiner Diffusion von Atomen. Zur Nachprüfung des Gesetzes, daß bei reiner Diffusion die Stromdichte auf der Anode der dritten Potenz des Abstandes von der punktförmigen Kathode umgekehrt proportional ist, wurde folgender Versuch gemacht. In dem Rezipienten R (Fig. 1) lag an Stelle der Anode A eine Aluminiumfolie von der Größe der Anode. Ihr konzentrisch gegenüber befand sich in einem Abstand von 6 cm eine kleine Platinscheibe (Durchmesser = 9 mm), die als Kathode einer hochanomalen Glimmentladung in Wasserstoff diente. Durch den Aufprall der positiven Ionen zerstäubte die Kathode und bildete somit die Quelle diffundierender Platinatome, die sich auf der Aluminiumfolie niederschlugen. Damit war ein reiner Diffusionsvorgang experimentell verwirklicht. Die Dicke der Platinschicht, d. h. die Menge der auf der Aluminiumfolie niedergeschlagenen Atome entspricht der Elektronenmenge auf der Anode bei reiner Elektronendiffusion.

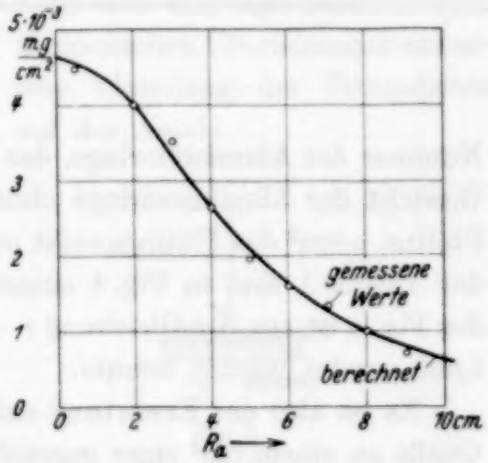


Fig. 4.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Dicke der Platinschicht von der Entfernung zwischen Folienmitte und Folienrand (R_a) wurde die Folie nach erfolgter Bestäubung in zehn konzentrische Ringe und eine kleine Scheibe zerschnitten, so daß sie ebenso unterteilt war wie die Anode. Die aufgestäubte Platinmenge wurde durch Wägung ermittelt; sie ergab sich als Differenz des Gewichts eines Al-Ringes mit und ohne Pt-Überzug. Auf die Flächeneinheit bezogen entspricht dieses Gewicht der Stromdichte

auf der Anode bei Elektronendiffusion. Das Ergebnis dieses Versuchs ist aus Fig. 4 und Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

R_a cm	G mg	g_{Al} mg	g_{Pt} mg	g_{Pt}/cm² mg/cm²	$C \cdot g_{Pt}$/cm² gemessen mg/cm²	$C \cdot g_{Pt}$/cm² berechnet mg/cm²
0	16,7	10,6	6,08	0,861	$0{,}448 \cdot 10^{-2}$	$0{,}463 \cdot 10^{-2}$
1						0,444
2	28,5	18,8	9,66	0,769	0,400	0,396
3	41,0	28,3	12,7	0,674	0,351	0,331
4	50,0	37,7	12,8	0,510	0,265	0,268
5	59,0	47,1	11,9	0,379	0,197	0,211
6	68,3	56,6	11,7	0,310	0,161	0,166
7	77,4	66,0	11,4	0,258	0,134	0,128
8	85,1	75,4	9,7	0,192	0,100	0,100
9	92,5	84,9	7,6	0,134	0,070	0,079
10	97,0					0,064

In der Tabelle 1 bedeutet R_a die Entfernung vom Mittelpunkt der Aluminiumfolie nach dem Rande zu (siehe Fig. 5) und gleichzeitig die

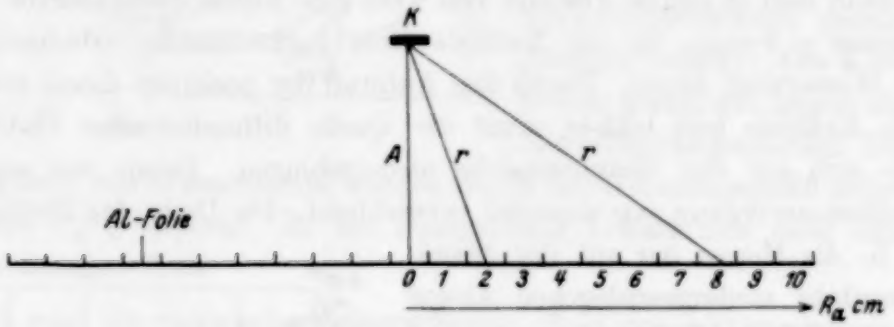


Fig. 5.

Nummer der Aluminiumringe, das Gewicht Al + aufgestäubtes Pt, g_{Al} das Gewicht der Aluminiumringe ohne Pt, g_{Pt} das Gewicht des aufgestäubten Platins, g/cm² das Platingewicht pro cm². Die Werte der vorletzten Spalte der Tabelle 1 sind in Fig. 4 eingetragen. Die sie gut darstellende Kurve der Fig. 4 ist aus der Gleichung $j = C/r^3$ berechnet, wobei zufällig C gleich 1,000 gesetzt werden konnte.

Es ist also der Erwartung entsprechend die von einer punktförmigen Quelle zu einem cm² einer gegenüberstehenden unendlichen Ebene diffundierende Menge von Platinatomen proportional $1/r^3$.

2. Elektronendiffusionsströmung. Wenn der Gradient in hochgradig reinem Ar und Ne Null ist[1]) und die Strömung der Elektronen zwischen

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **77**, 703, 1932.

Kathode und Anode durch Diffusion erfolgt[1]), so ist die Verteilung der Stromdichte auf der Anode nach der Theorie ebenfalls durch die Formel:

$$j = \frac{C}{r^3}$$

gegeben. Es gelang, diese Formel nach Überwindung vieler experimenteller Schwierigkeiten zu bestätigen.

Für die Versuche wurde die bereits beschriebene Apparatur benutzt. Als Gas wurde Argon untersucht. Die Kathode war eine Platinscheibe von 9 mm Durchmesser und 0,6 mm Dicke, die auf der Rückseite durch eine Glimmerscheibe von 11 mm Durchmesser abgedeckt war. Zur Reinigung des Rezipienten von Fremdgasen wurde einige Tage lang fortgesetzt mit Argon unter gleichzeitiger kräftiger Gasentladung gespült.

Vor Beginn der Messungen war die Reinigungsentladung an der Mg-Kathode (siehe Fig. 1) mehrere Tage lang eingeschaltet. Im negativen Glimmlicht dieser Entladung war die grüne Mg-Linie stark ausgeprägt, so daß stets Getterung durch Mg-Zerstäubung vorhanden war.

Für die eigentlichen Messungen wurde die Stromstärke so gewählt, daß die kleine Pt-Kathode gerade bedeckt war (normaler Kathodenfall). Die Fig. 6 zeigt das Ergebnis der ersten Meßreihe für einen Elektrodenabstand von 6 cm. Dabei ist als Ordinate die Stromdichte aufgetragen, als Abszisse die Entfernung Anodenmitte—Anodenrand. Die schwarz eingezeichnete Kurve zeigt die nach den eingangs beschriebenen theoretischen Überlegungen erwartete Verteilung der Stromdichte auf der Anode.

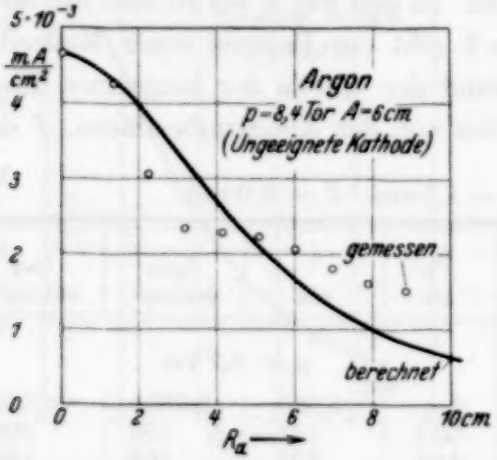


Fig. 6.

Fig. 7.

Wie Fig. 6 zeigt, ist das Meßergebnis alles andere als eine Bestätigung der theoretischen Überlegung. Eine Ursache dieser Abweichung war der Umstand, daß die Entladung nicht nur die Unterseite der Pt-Kathode

[1]) G. Zimmermann, l. c.

bedeckte, sondern sich auch über den 0,6 mm dicken Rand ausbreitete. Diese Fehlerquelle wurde dadurch beseitigt, daß nicht nur die Rückseite, sondern auch der Rand der Pt-Kathode durch eine isoliert angeordnete Fe-Platte, gemäß Fig. 7, abgeschirmt wurde.

Nachdem dann wieder das bereits beschriebene Reinigungsverfahren durchgeführt war, ergab die folgende Meßreihe Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Eine sofort gemachte zweite Meßreihe zeigte schon eine kleine Differenz, die sich mit der Dauer der Einschaltung vergrößerte. Auf Verunreinigung des Füllgases konnte dies nicht zurückgeführt werden, da die Mg-Kathode ununterbrochen eingeschaltet war. Es mußte eine Veränderung an den Elektroden, vermutlich an der hochempfindlichen Anode, aufgetreten sein. Schaltete man die Anode mehrere Stunden als Kathode, so näherten sich die experimentell gefundenen Kurven immer mehr der theoretischen. Von Reproduzierbarkeit konnte aber nicht im geringsten die Rede sein. Als Fehlerquelle wurde schließlich die Fe-Abschirmplatte der Kathode entdeckt, die während der Messungen zerstäubte und dadurch die Anodenoberfläche veränderte. Nachdem die Abdeckplatte verplatiniert worden war, ergab sich nach abermaliger sorgfältiger Reinigung völlige Übereinstimmung zwischen der theoretisch vermuteten und experimentell gefundenen Verteilung der Stromdichte auf der Anode. Der Gradient war in diesem Falle nicht meßbar, d. h. kleiner als 0,1 Volt/cm.

Die Versuche wurden in Argon bei 3,7 und 8,4 Tor bei Elektrodenabständen von 4,5 und 6 cm ausgeführt. In den Fig. 8 bis 10 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Tabelle 2 gibt ein Beispiel einer Meßreihe. In der Tabelle bedeutet L_0 den Abstand der Quelle der langsamen Elektronen, also des negativen Glimmlichtes von der Anodenoberfläche, J den

Tabelle 2. Argon. $L_0 = 4{,}5$ cm. $J = 2{,}0$ mA.

R_a cm	i mA	j_{gem} mA/cm²	j_{ber} mA/cm²	R_a cm	i mA	j_{gem} mA/cm²	j_{ber} mA/cm²
	$p = 8{,}4$ Tor				$p = 3{,}7$ Tor		
0	0,047	0,0197	0,0197	0	0,055	0,0231	0,0231
1,34	129	175	173	1,34	144	196	202
2,23	199	151	142	2,23	221	168	166
3,17	212	113	108	3,17	225	120	126
4,11	196	081	079	4,11	230	095	093
5,05	181	061	059	5,05	195	066	069
5,99	163	046	042	5,99	149	042	049
6,93	129	031	032	6,93	129	032	037
7,87	117	025	024	7,87	127	027	028
8,81	120	0,0021	0,0018	8,81	109	0,0021	0,0021
9,74	0,241	Schutzring		9,74	0,282	Schutzring	

Hauptentladungsstrom, R_a die Entfernung auf der Anode vom Mittelpunkt der Anodenoberfläche (Fig. 5), i den Strom einer Teilanode, j die Stromdichte einer Teilanode. Die in den Fig. 8 bis 14 ausgezeichneten Kurven sind aus den Formeln $j = \frac{C}{r^3}$ bzw. $j = \frac{C}{r^3} \cdot \frac{L_0}{L}$ berechnet. Die Konstante C wurde so gewählt, daß sich der berechnete Stromdichtewert bei $R_a = 0$ cm mit dem gemessenen Wert deckt.

Der äußerste Anodenring diente als Schutzring. Auf ihn entfiel der gesamte Reststrom, der bei unendlich ausgedehnter Anode auf die außerhalb

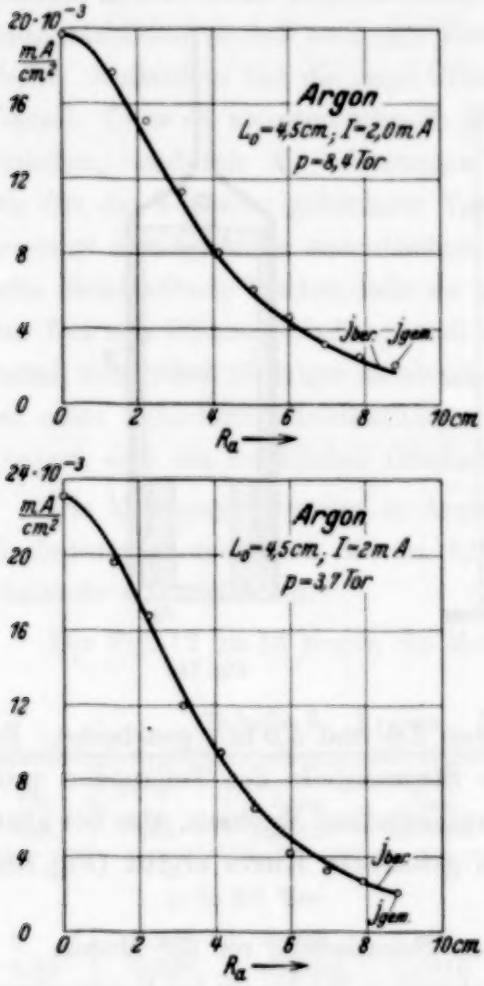


Fig. 8.

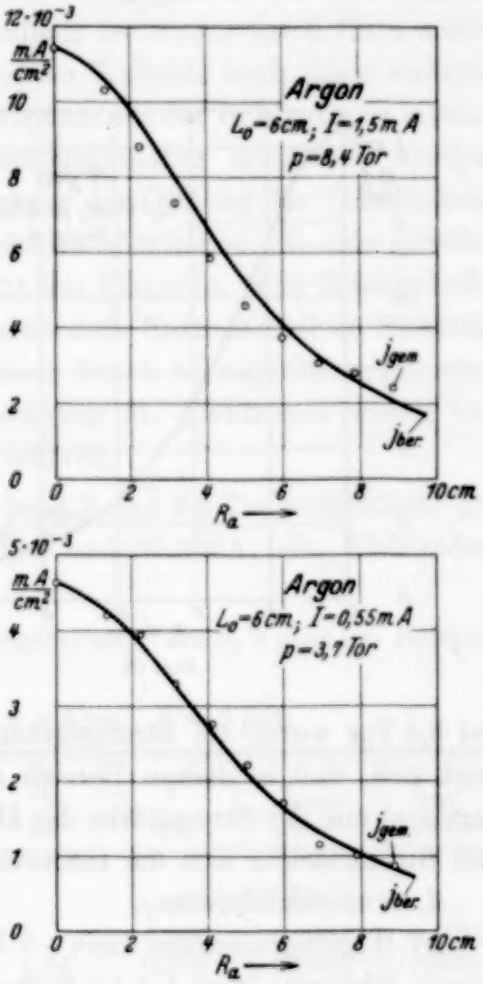


Fig. 9.

der ersten zehn Teilanoden liegende Fläche entfallen würde. Die Stromdichte dieses Ringes ist dadurch bedeutend größer, als sie bei noch größerer Anodenfläche an dieser Stelle wäre. Zur Prüfung der Theorie konnte deshalb der äußerste Ring nicht benutzt werden.

Aus Fig. 8 ist zu entnehmen, daß die theoretisch verlangte Beziehung der Verteilung der Stromdichte auf der Anode $j = C/r^3$ für Argon, $p = 3{,}7$ und 8,4 Tor, für 4,5 und 6 cm Abstand zwischen Diffusionsquelle und Anode experimentell bestätigt wird.

Da nach einer Arbeit von Güntherschulze und Keller (l. c.) und einer Berechnung von Zimmermann (l. c.) in Argon bis etwa 70 Tor reine Diffusionsströmung möglich ist, dürfte das obige Gesetz bis zu diesem Druck gültig sein.

Die Entladungsstromstärke wurde so gewählt, daß die Kathode gerade völlig bedeckt war. Es wurde also bei normalem Kathodenfall gemessen.

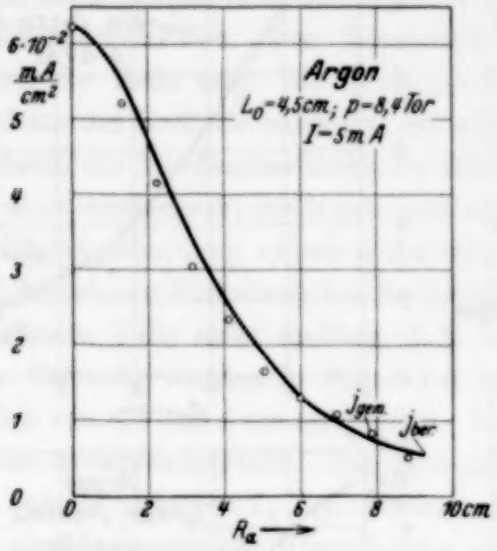


Fig. 10.

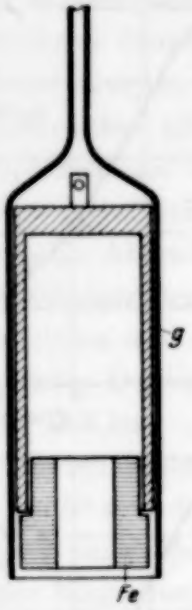


Fig. 11.

Bei 8,4 Tor wurde bei Stromstärken von 2,0 und 5,0 mA gearbeitet. Es zeigt sich, daß in diesem Bereich die Stromanteile der Teilanoden proportional mit der Stromstärke der Hauptentladung wachsen, also bei allen drei Stromstärken sich die theoretisch geforderte Kurve ergibt (Fig. 10).

3. Gradientenströmung.

a) Weglängengradient klein — keine Raumladung vor der Anode.

α) Edelgase. Diese Art der Strömung tritt in Edelgasen bei Verwendung einer Hohlkathode auf. Sie folgt nach I., 2a dem Gesetz:

$$j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L}.$$

Zur experimentellen Nachprüfung dieses Gesetzes wurde an Stelle der bisher benutzten offenen Kathode eine Hohlkathode in den Rezipienten

eingebaut. Sie bestand aus einem 22 mm langen, oben geschlossenen Hohlzylinder aus Elektronmetall (Mg-Al-Legierung), dessen Innendurchmesser 10 mm und dessen Wandstärke 1 mm war (Fig. 11).

Die Öffnung dieses Zylinders wurde durch den Eisenzylinder *Fe* auf einen Durchmesser von 5 mm verringert. Die Außenwand des Zylinders war durch ein Glasrohr *g* abgeschirmt. Die Verwendung von Elektronmetall hatte den Vorteil der Getterung. Durch die enge Öffnung des Eisenzylinders kann nur ein geringer Bruchteil des zerstäubten Elektronmetalls austreten, so daß eine merkliche Bestäubung der Anode vermieden ist. Im Eisenzylinder selbst kann sich bei entsprechend geringem Druck kein Dunkelraum ausbilden, so daß auch eine Bestäubung der Anode durch Eisen unterbleibt. Außerdem hat die enge Öffnung der Kathode noch einen weiteren Vorteil. Ohne sie könnten schnelle Elektronen aus der Hohlkathode herausschießen, wodurch die Messungen unkontrollierbar beeinflußt würden. Die für die Versuche geforderte Verengung der Öffnung der Hohlkathode beseitigt also auch die wesentlichen Fehlermöglichkeiten, die eine gewöhnliche Hohlkathode besitzt, falls sie nicht aus Platin ist. Der Eisenzylinder war frei von Glimmentladung, weil der normale Kathodenfall an Elektronmetall wesentlich niedriger ist als an Eisen. Durch die enge Öffnung werden bei einer derartigen Hohlkathodenanordnung die Elektronen soweit verknappt, daß ein merklicher Gradient auftritt.

Die Messungen wurden in Argon bei 1,9 und 3,6 Tor ausgeführt. Die Entladungsstromstärken waren 5,0, 10,0 und 30,0 mA, die Elektrodenabstände 4,5 und 6 cm.

Die Fig. 12 bis 14 zeigen die Meßergebnisse, Tabelle 3 gibt ein Beispiel.

Tabelle 3. Argon. $L_0 = 4{,}5$ cm. $J = 5$ mA.

R_a cm	i mA	j_{gem} mA/cm²	j_{ber} mA/cm²	R_a cm	i mA	j_{gem} A/cm²	j_{ber} mA cm²
$p = 3{,}6$ Tor				$p = 1{,}9$ Tor			
0	0,243	0,102	0,102	0	0,260	0,1092	0,1092
1,34	0,636	0,0864	0,0916	1,34	0,708	0,0962	0,0983
2,23	0,880	0,0668	0,0682	2,23	0,858	0,0652	0,0730
3,17	0,910	0,0486	0,0456	3,17	0,818	0,0437	0,0488
4,11	0,748	0,0308	0,0283	4,11	0,664	0,0273	0,0303
5,05	0,521	0,0175	0,0181	5,05	0,493	0,0165	0,0193
5,99	0,369	0,0104	0,0122	5,99	0,389	0,0110	0,0130
6,93	0,225	0,0055	0,0076	6,93	0,274	0,0067	0,0082
7,87	0,161	0,0035	0,0053	7,87	0,215	0,0046	0,0056
8,81	0,125	0,0024	0,0033	8,81	0,170	0,0033	0,0037
9,74	0,165	Schutzring		9,74	0,213	Schutzring	

Die Versuche bestätigen das durch die Theorie geforderte Gesetz für Gradientenströmung: $j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L}$.

β) Stickstoff. Nach Versuchen verschiedener Forscher ist die Anlagerungswahrscheinlichkeit in Stickstoff ebenso gering wie in Edelgasen. Die Angaben über die Größe der Anlagerungswahrscheinlichkeit stimmen aber nicht überein. Sie bewegen sich zwischen 0 und 10^{-9}. Da die Strömung

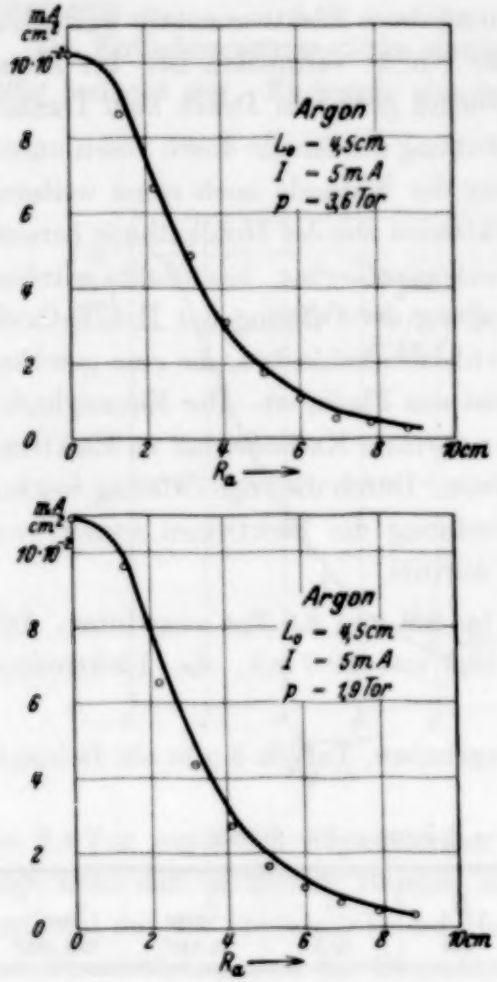


Fig. 12.

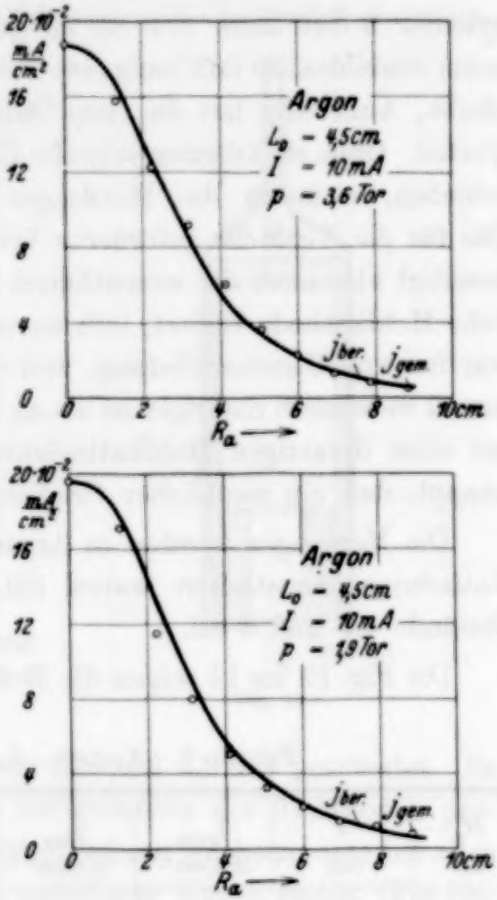


Fig. 13.

in Edelgasen ausschließlich durch Diffusion erfolgen kann, dürfte wohl die Anlagerungswahrscheinlichkeit in Edelgasen Null sein. Ob sie auch in Stickstoff Null oder nur sehr klein ist, läßt sich nach den vorliegenden Arbeiten nicht entscheiden. Ist eine einwandfreie Bestimmung der Stromdichteverteilung auf der Anode möglich, so kann dadurch diese Frage beantwortet werden, denn wenn Stickstoff frei von negativen Ionen ist, so liegt zunächst kein Grund vor, nicht auch Elektronenströmung ohne

Ionenmanteleffekt wie bei Gradientenströmung in Edelgasen anzunehmen. Ist also für die Stromdichteverteilung auf der Anode die Beziehung $j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L}$ gefunden, so ist die Anlagerungswahrscheinlichkeit in Stickstoff Null.

Um diese für Edelgase gültige Gesetzmäßigkeit experimentell zu belegen, war es nötig, das Gas und die Elektroden, besonders die Anode, hochgradig zu reinigen. Wenn dieser Reinigungsprozeß auch kompliziert und zeitraubend war, so war er für Edelgase wenigstens möglich. Die hochgradige Reinigung von Stickstoff ist aber in einem großen Rezipienten praktisch nicht möglich. Der Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumazid gewonnen. Die bisherige Methode der Getterung läßt sich nicht anwenden, da in Molekülgasen eine Zerstäubung des Mg kaum zu

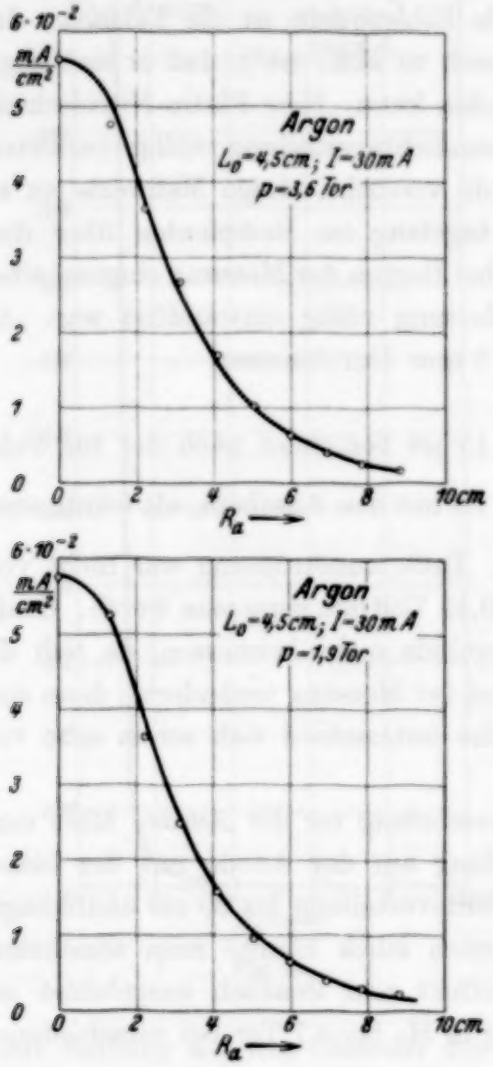


Fig. 14.

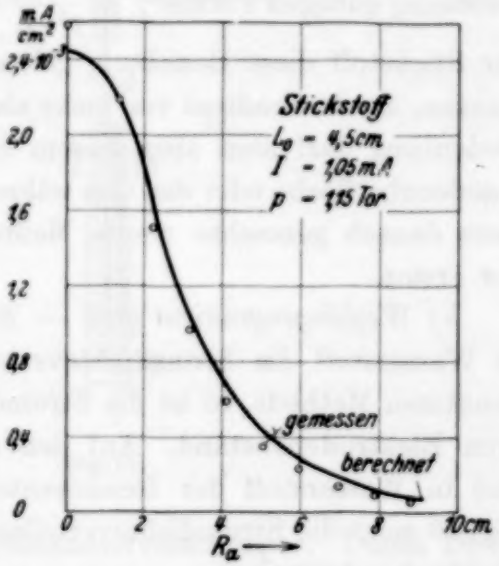


Fig. 15.

erreichen ist. Auf der Oberfläche der Kathode bildet sich eine Schutzschicht aus Mg-Nitrid. Wollte man nun bei verhältnismäßig sehr großen Stromdichten das Mg doch zum Zerstäuben bringen, so führt auch dies nicht zu dem gewünschten Erfolg, da Füllgas und Fremdgas im Verhältnis ihrer vorhandenen Mengen vom Mg gebunden werden. Es wurde deshalb Kalium

als Getter benutzt, das als metallischer Spiegel einen Teil der Innenwand des Rezipienten bedeckte. Wenn diese Getterung auch nicht ideal ist, so hat sie doch den Vorteil, daß Kalium sich mit Sauerstoff viel leichter verbindet als mit Stickstoff. Doch ist auch auf diese Weise eine extreme Reinigung des Stickstoffs kaum möglich. Sie ist aber unbedingt nötig, da schon Spuren von Verunreinigungen durch elektronegative Gase den Ionenmantel deutlich ausbilden.

Eine weitere nicht zu beseitigende Fehlerquelle ist die Tatsache, daß hochgradig trockener Stickstoff chemisch so aktiv ist[1]), daß er sich sogar mit dem Platin der Elektroden verbinden kann. Eine Platin-Nitridschicht auf der Anode würde aber die Stromdichteverteilung völlig verzerren.

Trotz dieser Schwierigkeiten wurde versucht, einige Meßwerte zu erhalten. Der Stickstoff befand sich tagelang im Rezipienten über dem K-Spiegel. Die Entladung wurde erst bei Beginn der Messung eingeschaltet, so daß die Anode bei Beginn der Messung völlig einwandfrei war. Als Kathode diente eine Pt-Scheibe von 9 mm Durchmesser.

Fig. 15 zeigt das Ergebnis.

Die ausgezogene Kurve der Fig. 15 ist berechnet nach der für Feldströmung gültigen Formel $j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L}$. Es hat den Anschein, als würde auch für Stickstoff diese Beziehung gelten. Diffusionsströmung war nicht vorhanden, da ein Gradient von mehr als 0,45 Volt/cm gemessen wurde. Große Bedeutung darf man aber diesem Ergebnis nicht beimessen, da sich die Anodenoberfläche oder das Gas während der Messung veränderte; denn eine kurz danach gemachte zweite Meßreihe unterschied sich schon sehr von der ersten.

b) Weglängengradient groß — Raumladung vor der Anode. Mißt man in Wasserstoff die Stromdichteverteilung auf der Anode mit der bisher benutzten Methode, so ist die Stromdichteverteilung bis 20 cm unabhängig vom Elektrodenabstand. Auf den ersten Blick könnte man annehmen, daß in Wasserstoff der Ionenmanteleffekt sehr deutlich ausgebildet ist. Fig. 16 zeigt die Stromdichteverteilung in H_2 bei 4,7 Tor bei verschiedenen Elektrodenabständen.

Da aber die Anlagerungswahrscheinlichkeit in Wasserstoff ebenso wie in Stickstoff sehr gering ist, ist Ionenmantelströmung in Wasserstoff unwahrscheinlich. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs wurde mit Hilfe einer Sonde die Strömung in der zu den Elektroden parallelen, im Abstand $A/2$ liegenden Ebene (Mittelebene) untersucht.

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **81**, 528, 1933.

Als Sonde S (Fig. 17) diente ein Platinblech von den Ausmaßen $8{,}0 \times 3{,}0 \times 0{,}1$ mm³. Die Zuführung war ein 0,03 mm dicker Platindraht, über den zur Abschirmung ein sehr dünnes Glasröhrchen g geschoben war. Platindraht und Glasrohr g waren bei P mit einem 1 mm dicken Eisendraht starr verbunden. Der Eisendraht d führte durch den Barometerverschluß zum Korkzylinder K, an dem er befestigt war. Der Korkzylinder paßte

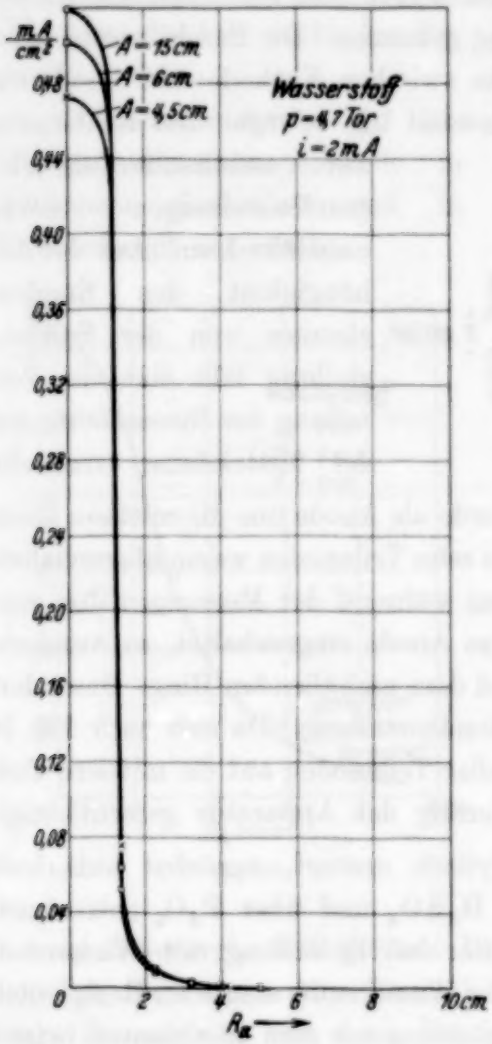


Fig. 16.

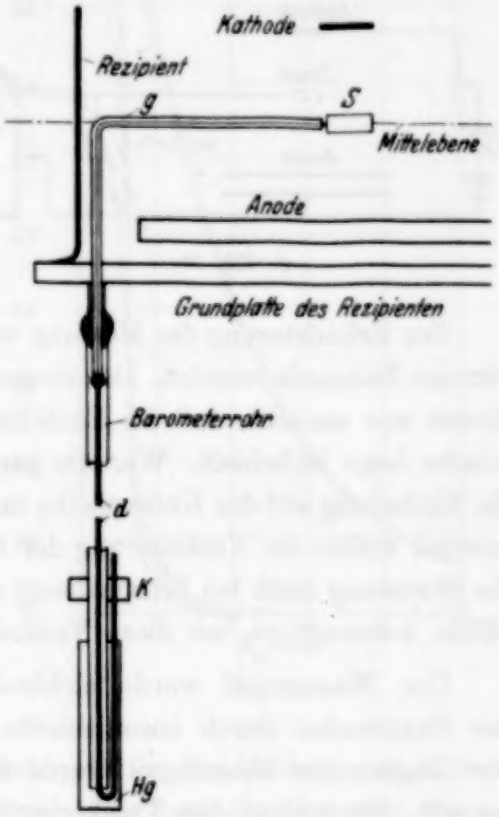


Fig. 17.

mit Reibung auf das Glasrohr des Barometerverschlusses. Durch Drehen des Korkzylinders konnte die Sonde in horizontaler Richtung längs eines die Mitte der Anode überstreichenden Kreisbogens, durch Heben bzw. Senken des Korkes, in vertikaler Richtung zwischen Anode und Kathode bewegt werden.

Fig. 18 zeigt die übliche Sondenschaltung.

Die Messungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Die Sonde wurde genau in die Mitte der vertikalen Verbindungslinie zwischen Kathoden- und Anodenmitte gebracht. Zunächst wurde eine Langmuir-Charakteristik aufgenommen, um das Potentialgebiet zu kennen, in dem sich der Sondenstrom nur sehr wenig mit dem Potential ändert. Bei konstantem Hauptentladungsstrom wurde nun die Abhängigkeit des Sondenstromes von der Sondenstellung gemessen. Die Sonde wurde dabei von ihrer Anfangsstellung in der Mitte zwischen Kathode und Anode auf der Mittelebene nach der Rezipientenwand hin bewegt. Die Entfernung zweier aufeinander folgender Sondenstellungen betrug ungefähr 1 cm. Aus der Abhängigkeit des Sondenstromes von der Sondenstellung läßt sich die Verteilung der Stromdichte auf der Mittelebene ermitteln.

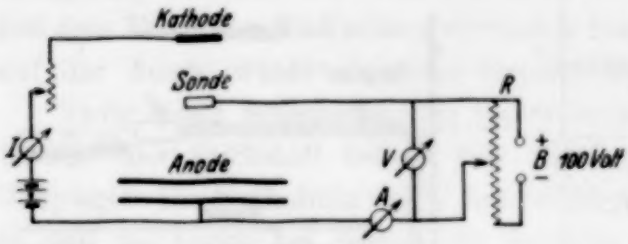


Fig. 18.

Zur Erleichterung der Messung wurde als Anode nur die mittlere kreisförmige Teilanode benutzt. Die übrigen zehn Teilanoden waren abgeschaltet. Damit war erreicht, daß die Entladung während der Messungen ihre zentrische Lage beibehielt. War die ganze Anode eingeschaltet, so wanderte die Entladung auf der Kreisscheibe und dem umhüllenden Ring. Besonders störend wirkte die Veränderung der Sondenstellung. Da sich nach Fig. 16 die Strömung auch bei Einschaltung aller Teilanoden auf die mittlere Teilanode konzentriert, ist diese Veränderung der Apparatur gerechtfertigt.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch erzeugt, zunächst außerhalb des Rezipienten durch konzentrierte H_2SO_4 und über P_2O_5 getrocknet. Vor Beginn der Messungen wurde öfter bei Entladung mit Wasserstoff gespült. Für hochgradige Trocknung des Wasserstoffs sorgte im Rezipienten selbst befindliches P_2O_5. In der Pumpleitung vor dem Rezipienten befand sich eine Falle mit flüssiger Luft. Daß der Wasserstoff — von Hg abgesehen — sehr (rein und) trocken war, bewies seine Buntfärbung.

Die Sondenmessungen wurden bei 8 Tor und dem Elektrodenabstand von 12 cm ausgeführt. Die Stromstärke der Hauptentladung war 5 mA.

Aus Fig. 19 ist zu entnehmen, daß die theoretisch erwartete Verteilung der Stromdichte in der Mittelebene bis $R_a = 6$ cm experimentell einigermaßen bestätigt ist. Der Anstieg der Stromdichte mit wachsendem Abstand R_a dürfte durch den störenden Einfluß der Rezipientenwand verursacht sein.

Hiernach verhält sich Wasserstoff in der Tat wie ein Edelgas mit Gradienten. Ein merklicher Ionenmanteleffekt ist bei ihm nicht vorhanden. Daß sich die Strömung an der Anode wieder auf eine kleine Fläche zusammenzieht, hat andere Ursachen, die hier nicht zur Erörterung stehen.

4. Ionenmantelströmung. Die Ionenmantelströmung wurde in trockenem Sauerstoff und in Wasserdampf untersucht.

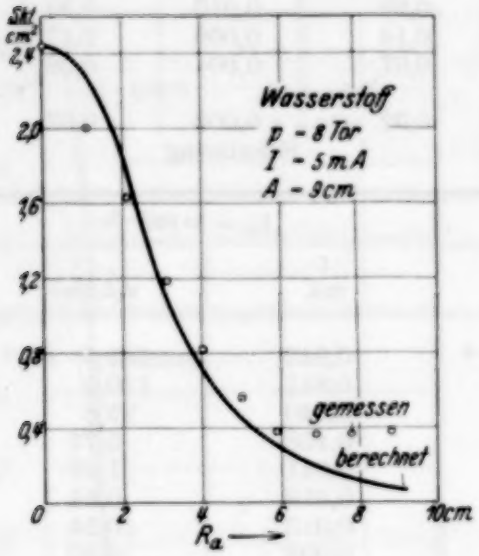


Fig. 19.

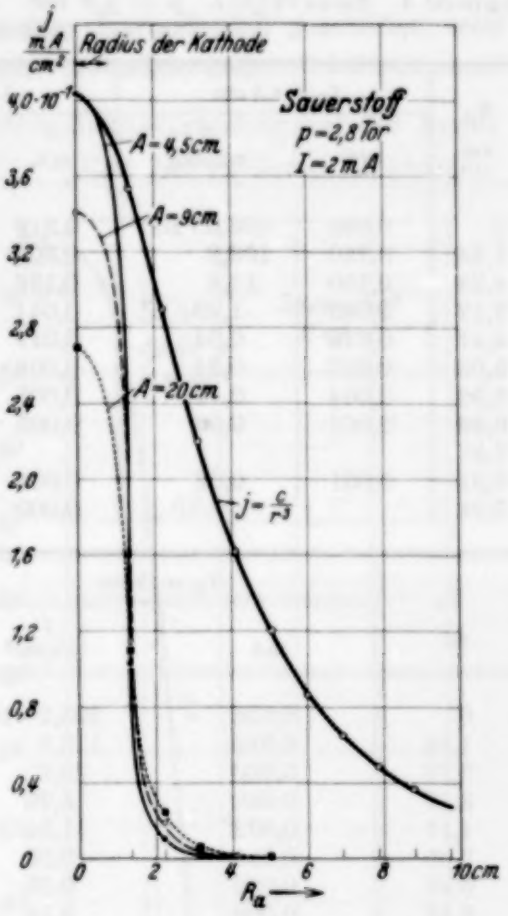


Fig. 20.

a) Sauerstoff. Für größere Drucke wurde die bisherige Anordnung benutzt, für kleinere eine Platinelektrode von 6 cm Durchmesser, die aus einer Eisenscheibe von 6 cm Durchmesser bestand, deren untere Fläche und deren Rand mit einer 0,1 mm dicken Platinfolie bedeckt war. Die Rückwand und der Rand wurden genau so abgeschirmt wie bei der kleinen Pt-Kathode (Fig. 7, S. 17). In der Pumpleitung befand sich dicht vor dem Rezipienten eine Falle mit flüssiger Luft. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch erzeugt und genau so getrocknet wie der Wasserstoff.

Tabelle 4 und Fig. 20 zeigen die Stromdichteverteilung auf der Anode bei 2,8 Tor und verschiedenen Elektrodenabständen bei Verwendung der kleinen Pt-Kathode. Die Stromstärke war 2 mA. Dabei war die Kathode gerade bedeckt (normaler Kathodenfall!). Um den großen Unterschied

der Strömung in Argon und in Sauerstoff zu zeigen, ist die Kurve für Diffusionsströmung in Argon in Fig. 20 eingezeichnet.

Tabelle 4. Sauerstoff. $p = 2{,}8$ Tor. $J = 2$ mA. Durchmesser der Kathode 13,5 mm.

R_a cm	$L_0 = 4{,}5$ cm		$L_0 = 6$ cm		$L_0 = 9$ cm	
	i mA	j mA/cm²	i mA	j mA/cm²	i mA	j mA/cm²
0	0,960	$403{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,919	$386{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,811	$341 \cdot 10^{-3}$
1,34	0,760	103,2	0,802	109,0	0,839	114
2,23	0,150	11,4	0,186	14,1	0,253	19,2
3,17	0,036	1,93	0,041	2,2	0,063	3,4
4,11	0,016	0,64	0,017	0,70	0,021	3,87
5,05	0,007	0,24	0,009	0,29	0,010	0,34
5,99	0,004	0,11	0,005	0,14	0,006	0,17
6,93	0,002	0,06	0,003	0,07	0,004	0,09
7,87						
8,81	0,001	0,02	0,001	0,02	0,002	0,03
9,74			0,000		Schutzring	

R_a cm	$L_0 = 15$ cm		$L_0 = 20$ cm	
	i mA	j mA/cm²	i mA	j mA/cm²
0	0,698	$293{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,642	$269{,}3 \cdot 10^{-3}$
1,34	0,828	112,6	0,811	110,2
2,23	0,306	23,2	0,340	25,8
3,17	0,089	4,76	0,108	5,77
4,11	0,033	1,34	0,041	1,67
5,05	0,015	0,50	0,019	0,64
5,99	0,009	0,26	0,012	0,34
6,93	0,006	0,14	0,008	0,20
7,87				
8,81	0,003	0,06	0,005	0,098
9,74	0,002		0,004	

Wir sehen deutlich den Einfluß des Ionenmantels. In 4 cm Entfernung vom Mittelpunkt der Anodenoberfläche ist die Stromdichte praktisch Null, während sie unter den gleichen Bedingungen in Argon an dieser Stelle noch mehr als 30% der Stromdichte in der Anodenmitte beträgt. Durch den Ionenmantel wird die Strombahn praktisch auf einen Zylinder von etwa 3 cm Durchmesser zusammengeschnürt. Diese zylindrische Bahn besteht wahrscheinlich bei Elektrodenabständen von 4,5 bis 20 cm. Die geringe Verbreiterung der Entladungsbahn bei größer werdendem Elektrodenabstand könnte ihre Ursache darin haben, daß die Entladung nicht ganz zentrisch geblieben ist. Bei Abständen über 20 cm rutscht nämlich die Entladung ganz auf die beiden äußeren Anodenringe. Eine Kontrollmessung mittels

der Sonde zeigte, daß diese Stromverteilung nicht wie bei Wasserstoff nur auf der Anode infolge einer besonderen Grenzbedingung, sondern überall im Raum zwischen Kathode und Anode bestand.

Bei 2 Tor wurde mit leicht anomalem Kathodenfall gearbeitet, weil sich eine normale Entladung nicht mehr herstellen ließ.

Fig. 21 zeigt, daß bei 2 Tor die Stromdichteverteilung auf der Anode fast genau so verläuft wie bei 2,8 Tor. Erst bei größeren Elektrodenabständen ist der Abfall der Stromdichtekurve etwas flacher als bei 2,8 Tor.

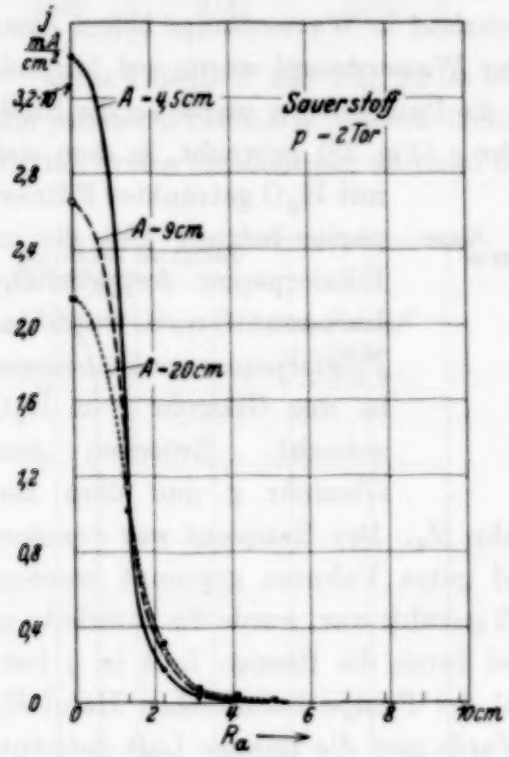


Fig. 21.

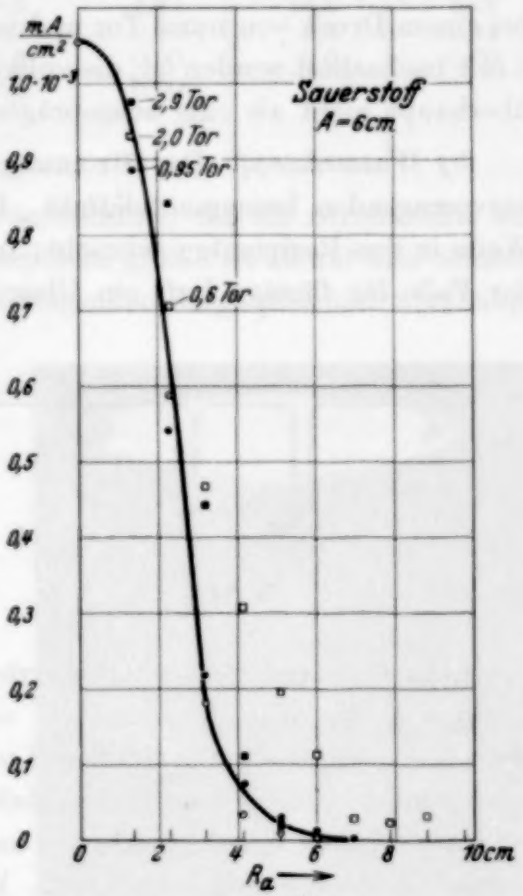


Fig. 22.

Um den Strömungsverlauf bei noch kleineren Drucken im normalen Entladungsgebiet untersuchen zu können, wurde die Pt-Kathode von 6 cm Durchmesser eingebaut. Mit dieser Kathode wurde bei 0,60, 0,95, 1,97 und 2,88 Tor für Elektrodenabstände zwischen 4,5 bis 20 cm die Stromdichteverteilung auf der Anode untersucht. Das Ergebnis ist folgendes: Zwischen 0,95 und 2,88 Tor ist die Stromdichteverteilung auf der Anode für Elektrodenabstände zwischen 4,5 und 12 cm fast unabhängig vom Druck.

Bei größeren Elektrodenabständen verbreitert sich die Strömungsbahn beträchtlich. Bei 0,6 Tor ist die Störung durch die Rezipientenwand schon so groß, daß Messungen bei diesem Druck unbrauchbar sind.

Fig. 22 zeigt die Meßergebnisse für einen Elektrodenabstand von 6 cm für verschiedene Drucke.

Gegenüber den in der Literatur beschriebenen Schlauchentladungen bei höherem Druck und größerer Stromdichte sei hervorgehoben, daß hier eine ausgesprochene Schlauchentladung mit schroffem Stromdichteabfall bei einem Druck von nur 2 Tor und weniger und einer Stromstärke von nur 2 mA beobachtet worden ist, die vollkommen lichtlos ist, sich also dem Auge überhaupt nicht als eine ausgeprägte Schlauchentladung verrät.

b) Wasserdampf. Der Strömungsverlauf in Wasserdampf liefert einen hervorragenden Ionenmanteleffekt. Der Wasserdampf wurde auf folgende Weise in den Rezipienten gebracht: In die Pumpleitung wurde an die Stelle der Falle für flüssige Luft ein Glasrohr g (Fig. 23) gebracht, in dem sich mit H_2O getränktes Filtrierpapier befand. Um die im Filtrierpapier festgehaltene Luft zu entfernen, wurde das Filtrierpapier vor Einbringen in das Glasrohr g in H_2O gekocht. Zwischen dem Glasrohr g und dem Rezipienten R befand sich ein Absperrhahn H_1. Der Rezipient war vor dem Anbringen des Wasserreservoirs g auf gutes Vakuum gepumpt worden. Nachdem g längere Zeit in flüssiger Luft gekühlt war, wurde die Rohrleitung ausgepumpt. Das Wasser wurde dabei durch die flüssige Luft in g festgehalten. Durch einen zwischen g und der Pumpe befindlichen Hahn H_2 wurde die Pumpleitung abgesperrt. Wurde nun die flüssige Luft entfernt, so verdampfte das Wasser und der Wasserdampf strömte nach Öffnen des Hahnes H_1 in den Rezipienten. An dem Manometer U konnte mit einem Kathetometer der Wasserdampfdruck abgelesen werden.

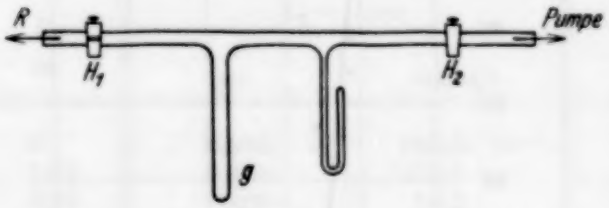


Fig. 23.

Die Stromdichteverteilung auf der Anode wurde mit der bisher benutzten Methode bestimmt. Als Kathode wurde die oben beschriebene Elektrode von 6 cm Durchmesser benutzt. Gemessen wurde bei 8,9 und 5,4 Tor und Elektrodenabständen zwischen 6 und 13 cm.

Die Stromstärke war bei beiden Drucken so gewählt worden, daß die Kathode nicht völlig bedeckt war (normaler Kathodenfall!).

Tabelle 5 und Fig. 24 zeigen die Ergebnisse.

Tabelle 5. Wasserdampf. $p = 5{,}4$ Tor. $J = 50$ mA. Durchmesser der Kathode 6 cm.

R_a cm	$A = 7{,}2$ cm		$A = 9{,}3$ cm		$A = 11{,}2$ cm	
	i mA	j mA/cm²	i mA	j mA/cm²	i mA	j mA/cm²
0	25,5	10,71	33,0	13,87	33,0	13,87
1,34	12,8	1,74	14,5	1,97	15,2	2,07
2,23	5,34	0,41	1,2	0,09	1,4	0,11
3,17	3,22	0,17	0,2	0,00	0,0	0,00
4,11	1,50	0,06	0,0	0,00		
5,05	0,43	0,01				
5,99	0,00	0,00				

Aus Tabelle 5 und Fig. 24 ist zu entnehmen, daß die Stromdichte auf der mittleren Teilanode um eine Zehnerpotenz größer ist als auf dem benachbarten ersten Anodenring, während die folgenden Ringe praktisch überhaupt

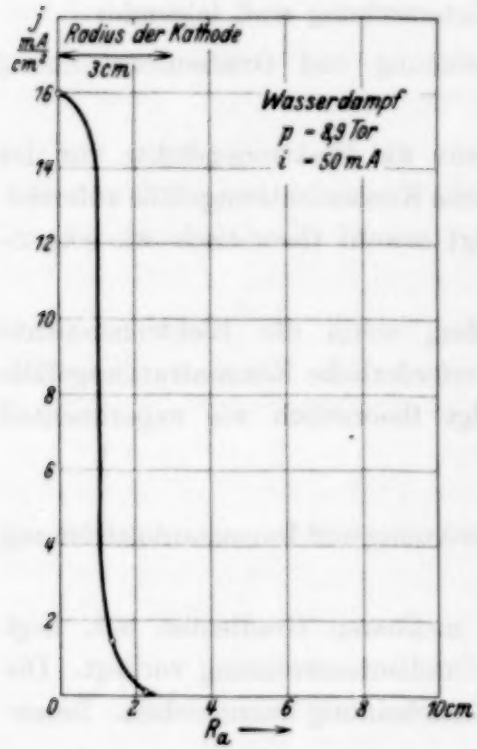


Fig. 24.

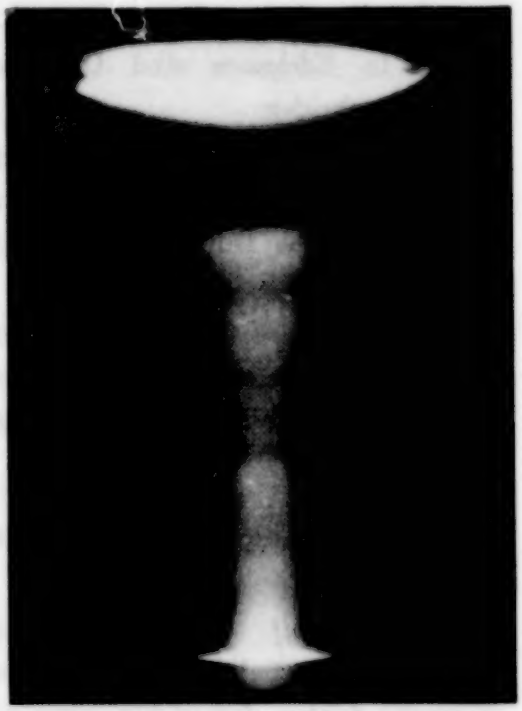


Fig. 25.

keinen Strom aufnehmen. Die Entladung bedeckt auf der Kathode eine Fläche von 5 cm² bei 8,9 Tor und 13 cm² bei 5,4 Tor. Auf der Anode wird aber nur eine Fläche von etwa 2 cm² von der Entladung getroffen.

Die Entladung wird also durch den Mantel negativer Ionen zu einem Schlauch von ungefähr 1,7 cm Durchmesser *zusammengeschnürt*.

Infolge des hohen Gradienten von 40 bis 45 Volt/cm ist die Entladung nicht mehr lichtlos, sondern der Schlauch ist deutlich sichtbar. Es entsteht hier eine positive Säule wie in engen Röhren, bei der auch Schichtung auftritt. Der Mantel negativer Ionen wirkt auch ähnlich wie eine Gefäßwand.

Fig 25 zeigt das Bild einer solchen Schlauchentladung in Wasserdampf. Die Schichtung ist deutlich zu sehen; außerdem zeigt das Bild, daß der Durchmesser der von der Entladung bedeckten Fläche auf der Kathode größer ist als der Durchmesser der Säule.

Mit steigendem Druck wird der Schlauch immer dünner und schärfer begrenzt und das Leuchten intensiver. Photographische Aufnahmen bei höherem Druck waren aber nicht möglich, da die Entladung infolge zu starker Erwärmung der Entladungsstrecke auf der Anode wanderte.

V. Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind folgende:

1. In *Edelgasen* sind Diffusionsströmung und Gradientenströmung zu unterscheiden.

a) Diffusionsströmung tritt auf, wenn die Elektronendichte vor der Kathode groß genug ist, um das erforderliche Konzentrationsgefälle aufrechtzuerhalten. Die Diffusionsströmung folgt sowohl theoretisch wie experimentell dem Gesetz: $j = C/r^3$.

b) Gradientenströmung ist vorhanden, wenn die Elektronendichte vor der Kathode zu gering ist, um das erforderliche Konzentrationsgefälle aufrechtzuerhalten. Die Strömung folgt theoretisch wie experimentell dem Gesetz: $j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L}$.

2. In *Molekülgasen* sind Gradientenströmung und Ionenmantelströmung möglich.

a) Stickstoff. Da Stickstoff einen meßbaren Gradienten hat, liegt die Vermutung nahe, daß in Stickstoff Gradientenströmung vorliegt. Die Versuche deuten darauf hin, ohne zur Entscheidung auszureichen. Ionenmantelströmung liegt nicht vor.

b) Wasserstoff. In Wasserstoff ist der Weglängengradient so groß, daß eine Raumladung vor der Anode nötig ist, um die erforderliche Anzahl positiver Ionen zu schaffen. Außerdem zieht sich die Entladung auf der Anode zusammen. Wir haben hier Strömung zwischen fast punktförmiger

Kathode und fast punktförmiger Anode. In der Mittelebene gilt für die Stromdichte das Gesetz: $j = \frac{C \cdot L_0}{r^3 \cdot L}$.

c) Sauerstoff und Wasserdampf. In Sauerstoff liegt reine Ionenmantelströmung vor. In Wasserdampf ist der Mantel negativer Ionen so stark ausgebildet, daß sich die Entladung zu einem engen leuchtenden Schlauch zusammenschnürt, so daß eine positive Säule entsteht, obwohl keine Gefäßwände vorhanden sind.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze möchte ich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und die wertvollen Ratschläge bestens danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. Siedler von der I. G. Farbenindustrie Frankfurt a. Main-Griesheim für die kostenlose Überlassung von Edelgasen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Zurverfügungstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

Über die Eigenschaften durch Ultraschallwellen in Gelatine peptisierten Halogensilbers.

Von **H. W. Dangers** in Halle (Saale).

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 9. August 1935.)

1. Aufgabe der Arbeit. — 2. Emulsionsherstellung und -prüfung. — 3. Änderung der Emulsionseigenschaften mit der Temperaturbehandlung der Emulsion. — 4. Verhalten des Silber-Äquivalent- und Bromkörpers. — 5 Verhalten des Hydroxylkörpers. — 6. Verhalten des Farbstoffionenkörpers. — 7. Verhalten des mit Hydroxyl- und Farbstoffionen besetzten Korns. — 8. Folgerungen aus den Versuchen. — 9. Zusammenfassung.

1. Aufgabe der Arbeit. Es ist möglich, bindemittelfrei ausgefälltes Halogensilber ohne sonst dazu notwendige chemische Peptisationsmittel allein durch Anwendung hochfrequenter mechanischer Schwingungen in Gelatine vollständig und homogen zu verteilen[1]). Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, das photographische Verhalten solcher Halogensilbergelatineemulsionen systematisch zu untersuchen, zumal bis zum Beginn der Versuche allgemein die Ansicht herrschte, daß peptisiertes Halogensilber nur technisch unbrauchbare unempfindliche Emulsionen liefert. Diese Frage ist neben technischer Bedeutung wissenschaftlich interessant; denn es besteht im Gegensatz zu anderen Methoden bei dieser Art der Herstellung photographischer Emulsionen die Möglichkeit, das Halogensilberkorn bei seiner Entstehung oder anschließend noch im bindemittelfreien Zustand in übersichtlicher Weise verschiedensten chemischen Einflüssen auszusetzen und die Wirkung derselben nach erfolgter Emulgierung des Halogensilberniederschlags in Gelatine mittels Ultraschallwellen an der Emulsion zu studieren.

2. Emulsionsherstellung und -prüfung. Nach Claus[1]) kann die Herstellung von Peptisationsemulsionen nach folgendem, in dieser Arbeit benutzten Schema vorgenommen werden: Wässerige Silbernitratlösung wird mit wässeriger Bromkaliumlösung, die einige Prozente Jodkalium enthält, gemischt. Nach Absitzen des sich bildenden Halogensilberniederschlags wird die überstehende, Kaliumnitrat und überschüssiges Silbernitrat bzw. Halogenkalium enthaltende Wassermenge abgegeben und der Niederschlag ausgewaschen. Das bindemittelfreie Halogensilber wird sodann gegebenenfalls mit chemischen und optischen Sensibilisatoren behandelt, die in wässerigen Lösungen verschiedener Konzentration und Menge eine Zeit

[1]) B. Claus, ZS. f. techn. Phys. **16**, 109—115, 1935.

lang einwirken. Nach Absitzen des Niederschlags und Abgießen der noch Reste der Sensibilisatoren enthaltenden überstehenden Flüssigkeit wird das sensibilisierte Halogensilber erneut ausgewaschen. Der so vorbehandelte saubere Halogensilberniederschlag wird durch Ultraschallwellen in reiner Gelatinelösung peptisiert. Die peptisierenden hochfrequenten mechanischen Schwingungen werden von einem Piezoquarz mit einer Eigenfrequenz von mehreren Hundert Kilohertz erzeugt, der durch Anlegen einer von einem elektrischen Sender gelieferten Wechselspannung gleicher Frequenz zum Schwingen erregt wird. Fig. 1 gibt eine Schaltskizze des benutzten Senders wieder: S stellt das Senderohr dar, T_H den Transformator für die Heiz-

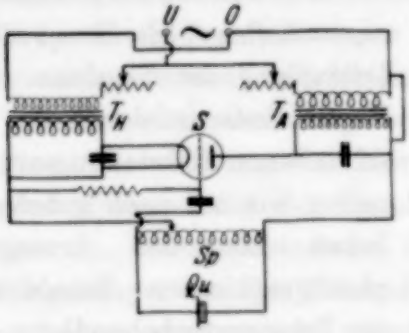


Fig. 1. Schaltskizze.

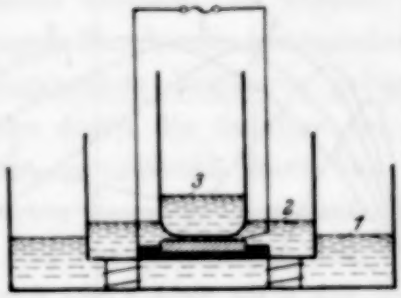


Fig. 2. Mechanischer Teil der Apparatur.

spannung und T_A den Transformator für die Anodenspannung; die Schwingspule Sp bildete mit dem Quarz Qu den eigentlichen Schwingkreis. Fig. 2 zeigt eine Skizze des mechanischen Teiles der Apparatur: Der Quarz lag in Paraffinöl (2), das die Quarzschwingungen auf das Emulsionsgefäß (3) übertrug. Durch das sich beim Schwingen des Quarzes erwärmende Paraffinöl und geeignete Kühlung oder zusätzliche Erwärmung mittels eines Wassergefäßes (1), in dem sich die ganze Anordnung befand, konnte die Emulsion auf beliebige Temperatur gebracht und das Halogensilberkorn gereift werden.

Die photographische Auswertung der so hergestellten Peptisationsemulsionen wurde in üblicher Weise so vorgenommen, daß die auf Platten gegossenen Emulsionen nach einer Trockenzeit von im allgemeinen zwei Tagen hinter einem Stufengraukeil mit einem Schwärzungszuwachs von 0,1 pro Stufe belichtet und entwickelt wurden. Der sich dabei auf der Emulsionsplatte abzeichnende Graukeil lieferte ein Maß für die Schwellwertempfindlichkeit der Emulsion, da diese der auf der Platte sichtbaren Stufenzahl proportional ist. Die Belichtung wurde mit einer Tageslichtlampe vorgenommen. Zwischen Lichtquelle und Graukeil wurden noch

ein Blaufilter (Durchlässigkeit 4400 bis 4900 Å) zur Feststellung der Eigenempfindlichkeit der Emulsionen bzw. ein Gelbfilter (Durchlässigkeit 5100 bis 6100 Å) zur Feststellung ihrer durch optische Sensibilisation erlangten orthochromatischen Farbempfindlichkeit eingeschaltet. Die Belichtungszeiten wurden so gewählt, daß gleiche Stufenzahl bei Einwirkung blauen bzw. gelben Lichtes gleicher Schwellwertempfindlichkeit der Emulsion für blaues bzw. gelbes Licht gleicher Energie entspricht. Die Ausmessung der Schwärzung der einzelnen Stufen der belichteten und entwickelten Platte mittels einer Photozelle ergab jeweils die Gradationskurve; daraus resultierten die Steilheit der Gradation, die Deckkraft und der Schleier.

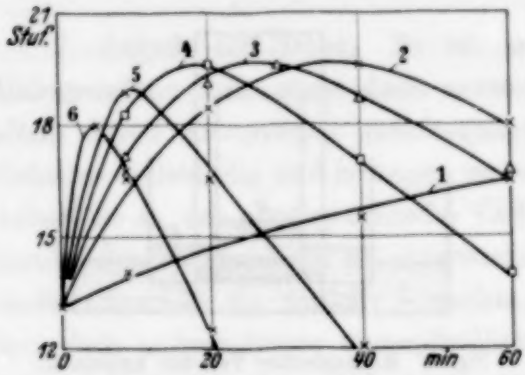


Fig. 3. Reifzeitabhängigkeit der Empfindlichkeit.

3. Änderung der Emulsionseigenschaften mit der Temperaturbehandlung der Emulsion. Bei Peptisationsemulsionen der beschriebenen Herstellungsart ist genau wie bei nach gebräuchlichen Methoden erzeugten photographischen Emulsionen die Temperaturbehandlung der Emulsion von starkem Einfluß auf den Emulsionscharakter. Fig. 3 stellt die auf der Ordinate in Stufenzahlen aufgetragene Schwellwertempfindlichkeit einer Peptisationsemulsion in Abhängigkeit von der auf der Abszisse in Minuten aufgetragenen Behandlungszeit bei verschiedener Behandlungstemperatur dar. Das Halogensilbergelatinegemisch wurde kurze Zeit den peptisierenden hochfrequenten mechanischen Schwingungen ausgesetzt; dann wurden Teile der entstandenen Emulsion bei verschiedener Temperatur weiterbehandelt: Teil 1 bei 45° (Kurve 1), 2 bei 55°, 3 bei 65°, 4 bei 75°, 5 bei 85° und 6 bei 90°. Die Empfindlichkeit einer Peptisationsemulsion überschreitet also mit wachsender Behandlungszeit ein Maximum, das bei hoher Behandlungstemperatur schneller erreicht wird als bei niedriger Behandlungstemperatur. Gleichzeitig steigt der Schleier der Emulsion mit wachsender Behandlungszeit, besonders bei hoher Behandlungstemperatur. Die Deckkraft überschreitet mit wachsender Behandlungszeit ähnlich wie die Empfindlichkeit ein Maximum. Die Gradation wird mit wachsender Behandlungszeit zunächst steiler, verflacht sich aber bei starker Schleierbildung wieder.

Diese Feststellungen über die Änderung der photographischen Eigenschaften einer bestimmten Peptisationsemulsion durch die Temperatur-

behandlung derselben sind, wie eine große Anzahl weiterer Versuche zeigte, qualitativ für alle hier noch zu beschreibenden Peptisationsemulsionen richtig.

Da die Peptisationsemulsionen der vorliegenden Arbeit keine besonderen Halogensilberlösungsmittel, wie z. B. Ammoniak, enthalten, geht die Änderung der photographischen Eigenschaften mit der Temperaturbehandlung der Emulsionen, vor allem bei Anwendung nicht zu hoher Temperaturen, ohne wesentliches Wachstum der Halogensilberkörner vor sich. Vielmehr wird die Änderung der Emulsionseigenschaften im wesentlichen auf einer spurenweisen Überführung des Silberbromids in Schwefelsilber oder auch auf einer spurenweisen Reduktion desselben zu Silber[1]) an der Kornoberfläche durch Sensibilisatoren der Gelatine beruhen. Es werden, wie dies bei nach gebräuchlichen Methoden erzeugten Emulsionen unter anderem auch geschieht, an der Kornoberfläche sogenannte Reifkeime gebildet.

Diese Beeinflussung der Kornoberfläche durch die Gelatine bei der Temperaturbehandlung der Emulsion hängt naturgemäß stark von der Gelatine ab. Bei verschiedenen Gelatinesorten kann bei bestimmter Behandlungstemperatur die Behandlungszeit bis zur Erreichung des Empfindlichkeitsmaximums sehr verschieden groß sein. Aber auch das Empfindlichkeitsmaximum selbst und der Schleierzustand der Emulsion beim Empfindlichkeitsmaximum sind wesentlich von der verwendeten Gelatinesorte abhängig.

Die weiter zu beschreibenden Versuche, die sich mit dem Einfluß verschiedenster Beschaffenheit der Halogensilberkörner bei Zugabe der Gelatinelösung auf den Emulsionscharakter beschäftigen, wurden sämtlich mit einer bestimmten, besonders geeigneten Gelatine ausgeführt.

4. Verhalten des Silber-Äquivalent- und Bromkörpers. Fällt man den Halogensilberniederschlag unter Überschuß von Silbernitrat oder Halogenkalium aus, so erhält man nach erfolgter Peptisierung und Reifung Emulsionen mit wesentlich verschiedenen Eigenschaften. Fig. 4 zeigt die Eigenschwellwertempfindlichkeit solcher unsensibilisierter Peptisationsemulsionen. Auf der Abszisse ist der jeweilige Ausfällüberschuß in Prozenten und auf der Ordinate die Empfindlichkeit in Stufenzahlen aufgetragen. Die Emulsionen sind bis zum Maximum der Empfindlichkeit ausgereift. Peptisationsemulsionen, deren Halogensilber unter Silbernitratüberschuß ausgefällt ist (Silberkörperpeptisationsemulsionen), erreichen nicht ganz die Eigen-

[1]) J. Eggert u. W. Noddack, Naturwissensch. **15**, 57–69, 1927; S. E. Sheppard, Photogr. Journ. 1925, S. 380; J. M. Eder, Handb. d. Photogr. **2**, Teil 1, S. 288, 1927.

empfindlichkeit von solchen, deren Halogensilber unter Bromkaliumüberschuß ausgefällt ist. Das Empfindlichkeitsmaximum ist bei derselben Reiftemperatur beim Silberkörper etwas schneller erreicht als beim Bromkörper. Fig. 5 stellt die auf der Ordinate aufgetragene Schleierschwärzung der ausgereiften Emulsionen in Abhängigkeit vom jeweiligen, auf der Abszisse in Prozenten aufgetragenen Ausfällüberschuß dar. Die ausgezogene Kurve zeigt den Schleier nach zwei Tagen Emulsionstrockenzeit, die gestrichelte

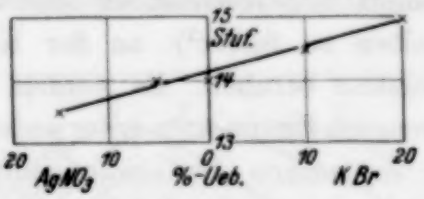


Fig. 4. Empfindlichkeit unsensibilisierten Halogensilbers.

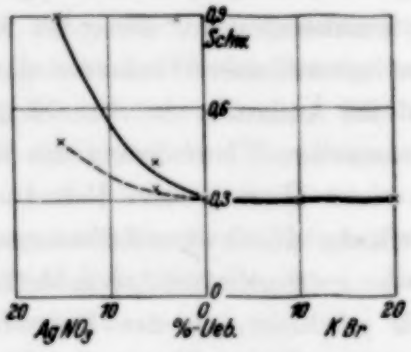


Fig. 5. Schleier unsensibilisierten Halogensilbers.

Kurve den Schleier, der auf den Emulsionsplatten unmittelbar nach dem Guß auftrat. Es ergibt sich: Silberkörperemulsionen schleiern leichter als Bromkörperemulsionen und verschleiern im Gegensatz zu Bromkörperemulsionen beim Lagern allmählich vollständig, um so mehr, je größer der Silbernitratausfällüberschuß ist. Auch ist die Haltbarkeit noch von der Temperaturbehandlung der Emulsion abhängig. Die Haltbarkeit der Bromkörperemulsionen ist dagegen gut.

Das verschiedene Verhalten der Silberkörper- und Bromkörperpeptisationsemulsionen ist in einer verschiedenen Beschaffenheit der Halogensilberkörner bei Zugabe der Gelatinelösung begründet. In beiden Fällen ist die Korngröße, die durch die Wahl der Konzentration der Ausfällösungen in weiten Grenzen geändert werden kann und mit deren Änderung auch die Empfindlichkeit der Emulsionen variiert, unter den gleichen Ausfällbedingungen nahezu dieselbe. Aber die Oberfläche der Halogensilberkörner ist im Falle des Silbernitratausfällüberschusses je nach der Stärke desselben mehr oder weniger weitgehend mit Silberionen besetzt, während bei Bromkaliumausfällüberschuß auf der Kornoberfläche mehr oder weniger dicht Bromionen sitzen. Bei der Äquivalenz der Ausfällösungen bildet sich der Äquivalentkörper, dessen Oberfläche im Mittel mit Silber- und Bromionen gleicher Zahl besetzt ist[1]).

[1]) K Fajans, ZS. f. Elektrochem. **28**, 499–505, 1922; W. Frankenburger, ZS. f. phys. Chem. **105**, 273–328, 1923; K. Fajans u. W. Frankenburger, ebenda, S. 255–272; A. Lottermoser u. A. Rothe, ebenda **62**, 359, 1908.

5. Verhalten des Hydroxylkörpers. Behandelt man den bindemittelfreien Halogensilberniederschlag mit Ammoniak, so erhält man eine beträchtliche Steigerung der Eigenempfindlichkeit solcherart chemisch sensibilisierter Emulsionen. Fig. 6 zeigt den Anstieg der Eigenempfindlichkeit der Emulsionen mit zunehmendem Gehalt der sensibilisierenden Lösung an Ammoniak, die mit dem bindemittelfreien Halogensilberniederschlag eine Minute bei Zimmertemperatur verrührt und danach wieder abgegossen wurde. Auf der Abszisse ist der Prozentgehalt der mengenmäßig immer konstanten Lösung an Ammoniak und auf der Ordinate die Schwellwertempfindlichkeit der ausgereiften Emulsionen in Stufenzahlen aufgetragen.

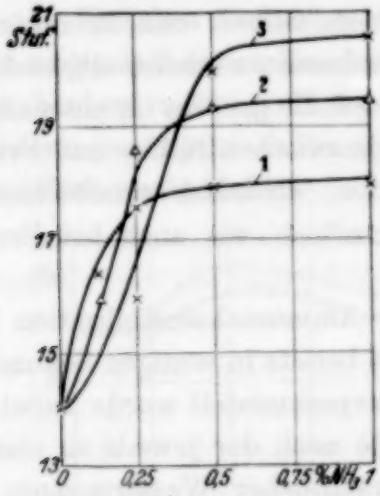


Fig. 6. Anstieg der Eigenempfindlichkeit durch bindemittelfreie Kornbehandlung mit Ammoniak.

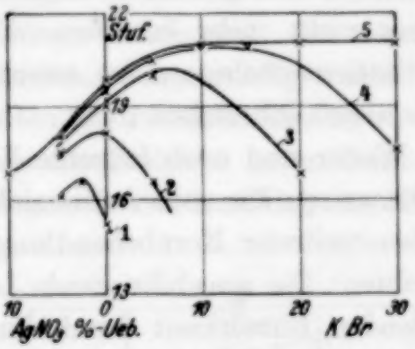


Fig. 7. Empfindlichkeit bindemittelfrei mit Ammoniak sensibilisierten Halogensilbers.

Kurve 1 ist bei 5% Silbernitratausfällüberschuß, 2 bei der Äquivalenz der Ausfällösungen und 3 bei 5% Bromkaliumausfällüberschuß aufgenommen. Die Kurven zeigen, daß mit zunehmendem Prozentgehalt der sensibilisierenden Lösung an Ammoniak allgemein die Eigenempfindlichkeit stark anwächst, dann aber bald zu einem Sättigungswert kommt. Die Ammoniaksensibilisation bringt eine geringe Reifbeschleunigung mit sich. Mit stärkerer Ammoniakkonzentration steigt im allgemeinen der Schleier etwas und wird die Gradation steiler. Die bei unsensibilisierten Emulsionen minimale Farbempfindlichkeit wird durch die Ammoniakbehandlung kaum geändert.

Bei der Ammoniaksensibilisation verhält sich der Silber- und Bromkörper verschieden. Fig. 7 zeigt die Schwellwertempfindlichkeit in Abhängigkeit vom Ausfällüberschuß. Auf der Abszisse ist der Ausfällüberschuß in Prozenten und auf der Ordinate die Schwellwertempfindlichkeit in Stufenzahlen aufgetragen. Es sind wieder Empfindlichkeitswerte ausgereifter

Emulsionen angegeben. Parameter der Kurvenschar ist die Ammoniakkonzentration der sensibilisierenden Lösung; Kurve 1 ist bei 0,1%iger Ammoniaklösung, 2 bei 0,25%iger, 3 bei 0,5%iger und 4 bei 1%iger Ammoniaklösung aufgenommen. Kurve 5 stellt die bei günstigster Ammoniakkonzentration erreichte Eigenempfindlichkeit dar. Beim Silberkörper ist die volle Ammoniakwirkung bereits bei einem wesentlich niedrigeren Prozentgehalt der sensibilisierenden Lösung an Ammoniak erreicht als beim Bromkörper. Bei günstigster Ammoniakbehandlung liegt die Eigenempfindlichkeit von Silberkörperemulsionen tiefer als die von Bromkörperemulsionen. Die Reifgeschwindigkeit ist bei sensibilisiertem Silber- und Bromkörper dieselbe. Der Schleier ist bei Silberkörperemulsionen noch im allgemeinen größer als bei Bromkörperemulsionen, wenn auch die großen, im unsensibilisierten Falle festgestellten Schleierunterschiede zwischen Silber- und Bromkörper nicht mehr bestehen. Die Haltbarkeit chemisch sensibilisierter Peptisationsemulsionen ist sowohl bei Silbernitrat- wie auch bei Bromkaliumausfällüberschuß gut.

Weiter sind noch folgende Versuche zur Ammoniaksensibilisation bemerkenswert: Die volle Ammoniakwirkung ist bereits in wenigen Sekunden bindemittelfreier Kornbehandlung erreicht; experimentell wurde dabei so verfahren: Die sensibilisierende Lösung wurde nach der jeweils zu untersuchenden Einwirkzeit durch Zugießen beträchtlicher Wassermengen so stark verdünnt, daß dann ihre Wirkung wegen zu geringen Prozentgehaltes an Ammoniak praktisch zu vernachlässigen war; dann wurde wie üblich weiter verfahren. — Zur Erzielung der vollen Ammoniakwirkung ist vor allem bei starkem Bromkörper eine Entfernung des Ausfällüberschusses durch Auswaschung des Halogensilberniederschlags vor der Ammoniakbehandlung erforderlich. — Behandlung des bindemittelfreien Halogensilberniederschlags mit anderen alkalischen Lösungen, wie vor allem Sodalösung, bewirkt eine ähnliche Steigerung der Eigenempfindlichkeit der davon erzeugten Emulsionen wie eine solche mit einer Ammoniaklösung.

Die Änderung der Emulsionseigenschaften durch eine Behandlung des bindemittelfreien Halogensilberniederschlags mit Ammoniak beruht darauf, daß die sensibilisierten Halogensilberkörner bei Zugabe der Gelatinelösung anders beschaffen sind als unsensibilisierte Körner. Die Korngröße, die bei den gewöhnlich angewendeten Ausfällbedingungen im Durchschnitt zunächst etwa 0,5 bis 0,6 μ betrug, ist durch die kurze bindemittelfreie Ammoniakbehandlung bei Zimmertemperatur etwas gewachsen; sie beträgt danach etwa 0,7 bis 0,8 μ im Durchschnitt. Besonders sind durch die Ammoniakbehandlung die kleinsten Halogensilberkörner verschwunden. Weiter

sprechen alle beschriebenen Versuche für die Annahme, daß sich auch das Aussehen der Oberfläche der Halogensilberkörner durch die Ammoniakbehandlung geändert hat. Aus dem Silber- bzw. Äquivalent- bzw. Bromkörper ist ein Hydroxylkörper geworden. Bei hinreichender Ammoniakkonzentration findet eine weitgehende Besetzung der Kornoberfläche mit OH-Ionen statt[1]); diese kann beim Silberkörper direkt durch Adsorption an den Silberionen der Oberfläche erfolgen; beim Bromkörper ist sie nur auf dem Wege einer Austauschadsorption möglich, indem die Bromionen erst durch die OH-Ionen verdrängt werden müssen[2]).

6. Verhalten des Farbstoffionenkörpers. Die minimale Farbempfindlichkeit unsensibilisierter Emulsionen kann stark gehoben werden, wenn man den bindemittelfreien Halogensilberniederschlag mit einer optisch sensibilisierenden Erythrosinlösung behandelt. Fig. 8 veranschaulicht den Anstieg der Farbempfindlichkeit mit abnehmender Verdünnung der sensibilisierenden, mengenmäßig immer konstanten Erythrosinlösung, die mit dem bindemittelfreien unsensibilisierten Halogensilberniederschlag eine Minute

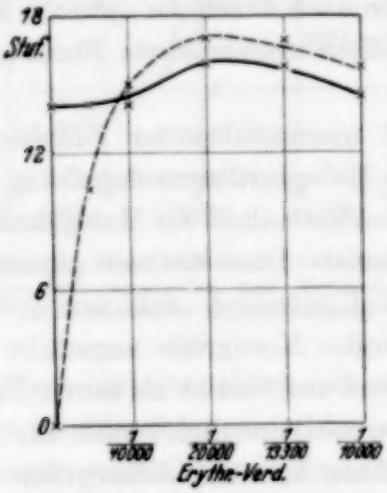


Fig. 8. Anstieg der Farbempfindlichkeit durch bindemittelfreie Kornbehandlung mit Erythrosin.

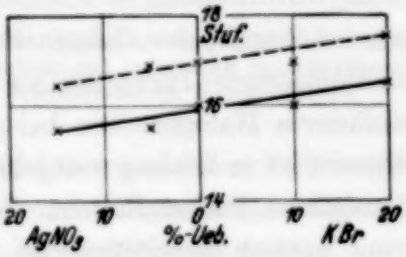


Fig. 9. Empfindlichkeit bindemittelfrei mit Erythrosin sensibilisierten Halogensilbers.

verrührt und danach wieder abgegossen wurde. Die Emulsionen enthalten Halogensilberkörner, die unter schwachem Bromkaliumüberschuß ausgefällt sind, und sind ausgereift. Auf der Abszisse ist die Verdünnung der Farbstofflösung und auf der Ordinate die Schwellwertempfindlichkeit in Stufenzahlen aufgetragen; die ausgezogene Kurve zeigt die Eigenempfindlichkeit und die gestrichelte die Farbempfindlichkeit der Emulsionen. Mit abnehmender Verdünnung der Farbstofflösung ergibt sich eine starke Zunahme der Farbempfindlichkeit von minimalen Werten bis etwa zur Höhe der

[1]) K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **28**, 499–505, 1922. — [2]) A. J. Rabinowitsch u. Ch. S. Bagdassarjan, ZS. f. wiss. Photogr. **32** 97–109, 1933

Eigenempfindlichkeit. Die Eigenempfindlichkeit wird durch die optische Sensibilisation nicht gestört, kann sogar unter Umständen noch etwas gehoben werden.

Fig. 9 zeigt bei einer Verdünnung der sensibilisierenden Farbstofflösung von 1 : 20000 die auf der Ordinate in Stufenzahlen aufgetragene Schwellwertempfindlichkeit ausgereifter Emulsionen in Abhängigkeit vom Ausfällüberschuß, der in Prozenten auf der Abszisse aufgetragen ist. Die ausgezogene Kurve stellt die Eigenempfindlichkeit und die gestrichelte die Farbempfindlichkeit der Emulsionen dar. Aus den Kurven geht hervor, daß optisch sensibilisierte Silberkörperemulsionen nahezu die Empfindlichkeit optisch sensibilisierter Bromkörperemulsionen erreichen. Das Verhältnis von Eigen- und Farbempfindlichkeit ist bei Silber- und Bromkörper dasselbe. Der Unterschied zwischen unsensibilisiertem Silber- und Bromkörper bezüglich Schleierfähigkeit und Haltbarkeit ist ähnlich wie durch die bindemittelfreie chemische Sensibilisation auch durch die optische weitgehend verwischt; diesbezüglich ähneln optisch sensibilisierte Emulsionen unsensibilisierten Bromkörperemulsionen.

Die Hebung der Farbempfindlichkeit unsensibilisierter Emulsionen durch eine bindemittelfreie Behandlung des Halogensilberniederschlags mit einer Erythrosinlösung ist ebenfalls in der Beschaffenheit der Halogensilberkörner bei Zugabe der Gelatinelösung begründet. Diese hat sich gegenüber unsensibilisiertem Halogensilber dahingehend geändert, daß das optisch sensibilisierte Halogensilber bei gleichbleibender Korngröße angefärbt ist. Erythrosin ist in Lösung weitgehend dissoziiert und besitzt als saurer Farbstoff negative Farbstoffionen. Infolgedessen wird möglicherweise die Anfärbung optisch sensibilisierten Halogensilbers in einer Adsorption von Farbstoffionen an der Kornoberfläche bestehen[1]), die dann in ähnlicher Weise vor sich gehen dürfte wie die Adsorption von OH-Ionen am Korn bei dessen Sensibilisation mit Ammoniak.

7. Verhalten des mit Hydroxyl- und Farbstoffionen besetzten Korns. Wird der bindemittelfreie Halogensilberniederschlag sowohl mit einer Ammoniaklösung wie mit einer Erythrosinlösung behandelt, so tritt neben der Steigerung der Eigenempfindlichkeit auch eine Steigerung der Farbempfindlichkeit der Emulsionen ein. Bei sukzessiver Ausführung von optischer und chemischer Sensibilisation stört im allgemeinen weder die chemische Sensibilisation die optische noch umgekehrt die optische Sensibilisation die chemische. Die Farbempfindlichkeit der Emulsionen wächst bei günstigster Farbstoffverdünnung wieder etwa bis zur Höhe der Eigen-

[1]) B. H. Carroll u. D. Hubbard, Bur. of Stand. Journ. of Res. **9**, 529—545, 1932; K. Fajans in Eder, Handb. d. Photogr. **2**, Teil 1, S. 646, 1927.

empfindlichkeit derselben. Hohe Eigenempfindlichkeit des Korns ist Voraussetzung für hohe Farbempfindlichkeit desselben. In Fig. 10 ist die Schwellwertempfindlichkeit optisch und chemisch sensibilisierter Emulsionen in Abhängigkeit vom Ausfällüberschuß dargestellt. Erst wurde die optische Sensibilisation mit einer 1 : 20000 verdünnten Erythrosinlösung und nach deren Abguß die chemische Sensibilisation mit einer 0,5%igen Ammoniaklösung vorgenommen. Auf der Abszisse ist der Ausfällüberschuß in Prozenten und auf der Ordinate als ausgezogene Kurve die Eigen- und als gestrichelte Kurve die Farbschwellwertempfindlichkeit in Stufenzahlen aufgetragen. Die Kurven zeigen, daß die Eigenempfindlichkeit und die Farbempfindlichkeit relativ hoch sind. Das Verhaltnis von beiden ist bei Silber-

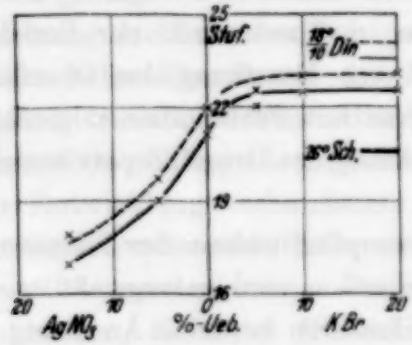


Fig. 10. Empfindlichkeit bindemittelfrei mit Ammoniak und Erythrosin sensibilisierten Halogensilbers.

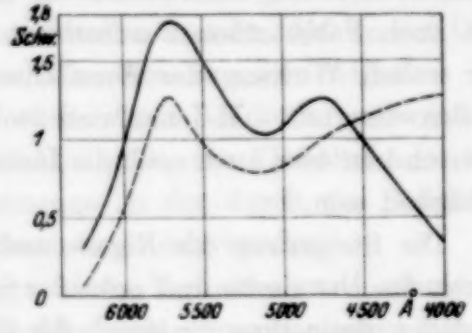


Fig. 11. Spektrale Empfindlichkeit bindemittelfrei mit Ammoniak und Erythrosin sensibilisierten Halogensilbers.

und Bromkörperemulsionen dasselbe. Bromkörperemulsionen sind empfindlicher als Silberkörperemulsionen. Der Schleier ist allgemein gleich dem nur chemisch sensibilisierter Emulsionen; ihre Haltbarkeit ist gut.

Auf der Ordinate sind noch zur Festlegung der erreichten Empfindlichkeit optisch und chemisch, wie angegeben, sensibilisierter Peptisationsemulsionen die Stufenzahlen eingezeichnet, die für Agfa-Isochrom 26° Scheiner und 18/10° Din unter denselben Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen gefunden wurden. Man sieht, daß unter geeigneten Herstellungsbedingungen Peptisationsemulsionen sehr wohl zu höchster Eigen- und Farbempfindlichkeit gebracht werden können.

Die ausgezogene Kurve der Fig. 11 zeigt eine mit der Photozelle ausgemessene Spektralaufnahme des Tageslichtes auf einer wie oben beschrieben optisch und chemisch sensibilisierten Bromkörperpeptisationsemulsion; die gestrichelte Kurve stellt ein energiegleiches Spektrum dar, das aus der ausgezogenen Kurve unter Berücksichtigung der Gradationskurve der Emulsion und der spektralen Energieverteilungskurve des Tageslichtes durch Umrechnung auf äquidistantes Spektrum gewonnen wurde.

Für die Höhe der Eigen- und Farbempfindlichkeit ist es von Bedeutung, ob der chemische und optische Sensibilisator gleichzeitig oder auf irgendeine Art sukzessive zur Wirkung gelangen. Die Eigen- und Farbempfindlichkeit des Korns ist bei gleichzeitiger Wirkung des chemischen und optischen Sensibilisators kleiner, als wenn eine in irgendeiner Richtung sukzessive Wirkung beider erfolgt. Im übrigen erscheint immer der zuerst angreifende Sensibilisator in seiner Wirkung begünstigt. Die gegenseitige Beeinflussung des chemischen und optischen Sensibilisators hängt noch von der Konzentration der sensibilisierenden Lösungen und der Beschaffenheit des zu sensibilisierenden Halogensilberniederschlages ab.

Optisch und chemisch sensibilisierte Halogensilberkörner werden im bindemittelfreien Endzustand an der Kornoberfläche sowohl Hydroxyl- wie auch Farbstoffionen adsorbiert haben; und zwar wird zur Erzielung der vollen Wirkung der Sensibilisatoren eine Besetzung der Oberfläche stellenweise mit OH-Ionen und stellenweise mit Farbstoffionen genügen. Hier und da wird auch noch die Ionenbesetzung des Grundkörpers bestehen geblieben sein.

Die Steigerung der Eigen- und Farbempfindlichkeit der Emulsionen durch die chemische und optische Sensibilisation wird naturgemäß wieder hinfällig, wenn man die durch die Sensibilisatoren bewirkte Änderung der Beschaffenheit der Halogensilberkörner durch irgendwelche Maßnahmen wieder rückgängig machen kann. Behandelt man den bindemittelfrei sensibilisierten Halogensilberniederschlag vor der Emulgierung mit einer geringprozentigen Bromkaliumlösung oder setzt man zur Gelatine geringe Mengen Bromkalium zu (etwa 1% KBr der KBr-Ausfällmenge), so ist die Eigen- und auch Farbempfindlichkeit solcher Emulsionen nur noch etwa gleich der unsensibilisierter Emulsionen. In Vervollständigung der gemachten Annahmen würden sich diese Versuche so erklären lassen, daß auch die Beschaffenheit so vorbehandelter Halogensilberkörner gleich der unsensibilisierten Halogensilbers ist, indem die zugesetzten Bromionen die bei der Sensibilisation an die Kornoberfläche gelangten sensibilisierenden Ionen wieder verdrängt haben[1]).

8. Folgerungen aus den Versuchen. Die Versuche haben gezeigt, daß für die Eigenschaften von Peptisationsemulsionen der beschriebenen Herstellungsart die Beschaffenheit der Halogensilberkörner, und zwar besonders ihrer Oberfläche bei Zugabe der Gelatinelösung von maßgeblicher Bedeutung ist. Das ist verständlich, da während der Temperaturbehandlung der Emulsionen an der Oberfläche der Halogensilberkörner Reifkeime gebildet werden, die die Eigenschaften der fertigen Emulsion wesentlich mit-

[1]) K. Fajans in Eder, Handb. d. Photogr. 2, Teil 1, S. 646, 1927.

bestimmen. Die Bildung der Reifkeime an der Kornoberfläche wird aber sicher durch die Beschaffenheit der letzteren bei Gelatinezusatz stark beeinflußt. Sie wird anders verlaufen, ob an der Kornoberfläche Silber- oder Bromionen sitzen. Auch wird sich eine Besetzung der Kornoberfläche mit Hydroxyl- und Farbstoffionen auf die Reifkeimbildung auswirken. Speziell wird die sensibilisierende Wirkung der bindemittelfrei angreifenden Ammoniaklösung zum Teil wenigstens darauf zurückzuführen sein, daß die dadurch an die Kornoberfläche gelangenden Hydroxylionen die Bildung der Reifkeime für die Empfindlichkeit günstig beeinflussen. Eine solche Beeinflussung wäre etwa in dem Sinne denkbar, daß die beim Silberkörper in zu großer Zahl und beim Bromkörper in zu geringer Zahl und vor allem in zu geringer Größe sich bildenden Reifkeime infolge der OH-Ionenbesetzung der Kornoberfläche jetzt so entstehen können, daß an der Oberfläche jedes Einzelkorns der fertigen Emulsion wenige Reifkeime hinreichender Größe sitzen. Hierdurch würde dann der auch noch von der Korngröße abhängende Entwicklungsfaktor, d. h. das Verhältnis der nach der Entwicklung vorhandenen Silbermenge zu der durch die Belichtung entstandenen latenten Silbermenge besonders hoch werden.

9. Zusammenfassung. Das photographische Verhalten von Peptisationsemulsionen, die unter Einwirkung hochfrequenter mechanischer Schwingungen ohne jegliche chemische Peptisationszusätze erzeugt wurden, wurde systematisch untersucht..

Nach Klarstellung der Wirkung einer Temperaturbehandlung der Emulsionen auf die Eigenschaften derselben wurde die Beschaffenheit der Halogensilberkörner durch verschiedenste bindemittelfreie Kornbeeinflussung variiert und ihr Einfluß auf den Emulsionscharakter untersucht.

Es ergab sich, daß bei geeigneten Herstellungsbedingungen Peptisationsemulsionen zu höchster Eigen- und Farbempfindlichkeit gebracht werden können.

Die aus den Versuchen hervorgehende Wichtigkeit der Beschaffenheit, besonders der Oberflächenbeschaffenheit der Halogensilberkörner vor Zusatz der Gelatinelösung für die nach Zusatz der Gelatine durch die Reifung erzielten Emulsionseigenschaften wurde dadurch erklärt, daß die bei der Temperaturbehandlung der Emulsion erfolgende Reifkeimbildung an der Kornoberfläche durch die Beschaffenheit der letzteren beeinflußt wird.

Herrn Dr. B. Claus möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre stete Förderung, Herrn Prof. G. Hoffmann für sein großes Interesse an ihrem Fortgang meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Halle (Saale), Institut f. Experimentalphysik d. Martin-Luther-Univ.

Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben.

Von **Karl Mengelkoch** in Halle (Saale).

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1935.)

Die Zerreißfestigkeit entspannter feuerpolierter Stäbe eines Thüringer Gerätegla ses wird bei festgehaltenem Stabquerschnitt für die Belastungsgeschwindigkeiten 420 und 53 g/mm² sec zwischen − 190 und + 545° C bestimmt; neben ungeritzten wurden auch angeritzte Stäbe untersucht. Die Bruchflächen zeigen in allen Fällen das gleiche allgemeine Aussehen und können durch das Verhältnis des spiegelnden Anteils zum Stabquerschnitt gekennzeichnet werden. Nach diesen relativen Spiegelgrößen geordnet, bilden sämtliche gefundenen Zerreißfestigkeitswerte eine bestimmte „Materialkurve" von bemerkenswert engem Streubereich; nur bei sehr kleinen Spiegeln ist eine Temperaturabhängigkeit der Kurve festzustellen. Im übrigen beschränkt sich die Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit, und ebenso der Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit und des Anritzens, auf die Verwirklichung verschiedener, einander übergreifender Abschnitte der einheitlichen Materialkurve. — Die ohne Berücksichtigung der Spiegelflächen gebildeten Mittelwerte der Zerreißfestigkeit sind in Tieftemperatur am größten, nehmen ab bis zu einem um + 140° C gelegenen Minimum, um bei höheren Temperaturen wieder mäßig anzusteigen; Herabsetzung der Versuchsgeschwindigkeit und Anritzen bewirken eine Verkleinerung der mittleren Zerreißfestigkeiten.

§ 1. Aufgabe und Versuchsausführung. Das Bestehen eines *Temperaturganges der Zerreißfestigkeit spröder Körper* ist überraschend, aber für Gläser durch eine Reihe von Versuchen sichergestellt[1]). In einer unter der obigen Überschrift erschienenen Arbeit hat Müller[2]) daraufhin insbesondere zu entscheiden versucht, ob das Bestehen dieser Temperaturabhängigkeit mit den Forderungen der *Griffithschen Bruchtheorie*[3]) vereinbar ist, wonach der Temperaturgang der Zerreißfestigkeit mit jenem der Quadratwurzel aus dem Elastizitätsmodul übereinstimmen sollte. Es zeigte sich jedoch, *daß die Voraussetzungen der Griffithschen Theorie für den normalen Zerreißvorgang nicht zutreffen* und daß die von Müller als „obere Zerreißgrenze" bezeichnete Festigkeitsgröße bei einigen Gläsern eine *bedeutend größere Temperaturabhängigkeit* besitzt als nach der Griffithschen Theorie und

[1]) J. v. Kowalski, Wied. Ann. **39**, 155, 1890; H. Kamerlingh Onnes u. C. Braak, Comm. Leiden **9**, 3, 1908, Nr. 106; O. Graf, Glastechn. Ber. **3**, 153, 1925; K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 431, 1931; A. Joffé u. A. Walther, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 132, 1932. — Die gegenteilige Angabe von A. Joffé, Pap. Int. Conf. on Physics London 1934, Bd. 2, läßt diese Arbeiten unerwähnt, enthält aber auch kein anderweitiges Belegmaterial. — [2]) K. H. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 431, 1931. — [3]) A. A. Griffith, Phil. Trans. (A) **221**, 163, 1920; Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924. S. 55.

dem gleichzeitig von Schulze bestimmten Temperaturgang des Elastizitätsmoduls dieser Gläser[1]) zu erwarten war. Der Griffithsche Zerreißvorgang konnte bestenfalls bei jenen Zerreißversuchen vorliegen, in denen die Reißflächen zur Gänze spiegelnd waren; zur Beurteilung der Temperaturabhängigkeit der in diesem Falle als „untere Zerreißgrenze" bezeichneten Kleinstwerte der Zerreißfestigkeit ergaben sich jedoch bei Müller zu wenige Unterlagen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, eine eingehende Klärung der aufgeworfenen Fragen herbeizuführen. Müller hatte in dem verhältnismäßig schmalen Temperaturbereich von — 60 bis + 106° C die Zerreißfestigkeit sechs verschiedener Glassorten untersucht in Abhängigkeit von Stabquerschnitt, thermischer Vorbehandlung und Oberflächenzustand. Die nachstehenden Versuche konnten daraufhin beschränkt werden auf eine einzige Glassorte mit definierter Wärmevergangenheit und festgehaltenem Stabquerschnitt (1,4 mm²); sie umfassen dafür das gesamte Temperaturgebiet von — 190 bis + 545° C[2]).

Die Versuche sollten ursprünglich an einer der Glassorten angestellt werden, an denen Müller eine starke Temperaturabhängigkeit der „oberen Zerreißgrenze" gefunden hatte. Das wiederum als Thüringer Geräteglas von der Firma Gundelach in Gehlberg gelieferte frische Stabmaterial zeigte sich jedoch weitgehend verschieden von dem Müllerschen „Gundelachglas" und den Gläsern mit geringer Temperaturabhängigkeit nahestehend; ob eine andere Glaszusammensetzung vorlag oder Einflüsse längerdauernder Alterung bei gleicher Zusammensetzung, blieb ungeklärt. Der Transformationspunkt des neuen Glases wurde zu etwa 555° C bestimmt, die Stäbe wurden zur Entspannung knapp über dieser Temperatur ausreichend getempert. Zur Vermeidung von Kittmaterial erfolgte die Befestigung der Stabenden in den durchbohrten und hinterdrehten Fassungen der Zerreißapparatur mittels angeschmolzener Glasknoten. Bezüglich der Ausführung der Zerreißversuche kann auf die Angaben bei Müller verwiesen werden. Als Versuchstemperaturen wurden im wesentlichen — 190, — 70, + 20, 140, 300, 400 und 500° C gewählt; bei den tiefen Temperaturen befand sich das Versuchsstäbchen innerhalb eines Dewar-Gefäßes, umgeben von der Kühlflüssigkeit, für hohe Temperaturen in Luft innerhalb eines elektrischen Röhrenofens. Die Zerreißversuche erfolgten bei allen Versuchstempera-

[1]) A. K. G. Schulze, ZS. f. Phys. **69**, 456, 1931. — [2]) Die Arbeit wurde bereits Anfang 1933 abgeschlossen. Die durch äußere Gründe bewirkte Verzögerung ihrer Veröffentlichung hat es ermöglicht, der Deutung der Versuchsergebnisse die seither erzielten theoretischen Fortschritte zugrunde zu legen.

turen mit zwei verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten — 420 und 58 g/mm² sec — ferner sowohl an ungeritzten wie an geritzten Probestäben. Eine umfassendere Untersuchung des Einflusses der Belastungsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit des Glases bei — 190 und + 20° C wurde, gleichzeitig mit den nachstehenden Versuchen, von Apelt ausgeführt[1]).

§ 2. Beschaffenheit der Reißflächen.

Fig. 1. Zerreißfläche eines Glasstabes von 1,4 mm² Querschnitt bei 140° C (Original in 40facher Vergrößerung).

Das Aussehen der Reißflächen ist bereits des öfteren beschrieben und abgebildet worden[2]). Der glatte, ebene als „Spiegel" bezeichnete Teil der Reißfläche (Fig. 1) verläuft stets senkrecht zu der mit der Stabachse zusammenfallenden Zugrichtung. Die restliche „Furchungsfläche" ist desto steiler geneigt, je kleiner die Spiegelfläche im Verhältnis zum Gesamtquerschnitt ist. Ein Beispiel für diesen Zusammenhang zeigen die einem Tieftemperaturversuch entstammenden, zusammengehörigen Fig. 2 und 3. Legt man die Reißstücke eines Stabes aneinander, so schließen sie nur längs der Spiegel genau zusammen; das zwischen den

Fig. 2. Seitenansicht eines Reißstückes. Der „Spiegel" befindet sich rechts oben.

Fig. 3. Aufsicht auf die Reißfläche mit dem „Spiegel".

Fig. 2 und 3. Zerreißversuch bei — 70° C (40 fache Vergrößerung).

[1]) G. Apelt, ZS. f. Phys. **91**, 336, 1934. — [2]) Vgl. z. B. G. Apelt, a. a. O.; G. Thierbach, ZS. f. Phys. **91**, 344, 1934.

beiderseitigen Furchungsflächen fehlende keilartige halbmondförmige Stück (Fig. 4) wird abgeschleudert[1]). Die zusammengehörigen Fig. 5 bis 7 veranschaulichen die Verhältnisse an einem Hochtemperaturversuch. Als Be-

Fig. 4. Glaskeil, der bei einem Zerreißversuch in Zimmertemperatur abgeschleudert wurde (40fache Vergrößerung, Aufnahme von G. Thierbach).

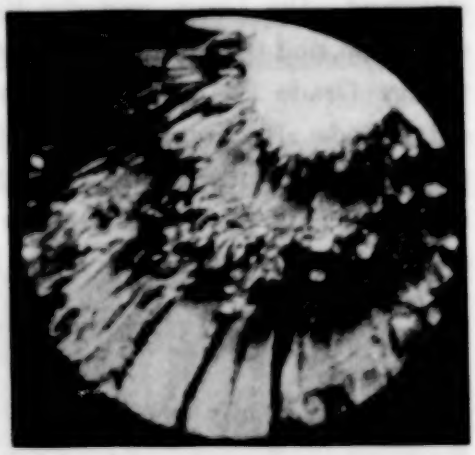


Fig. 5. Reißfläche mit randlichen „Flügeln".

Fig. 6. Seitenansicht der Reißstücke mit gegenübergestellten „Spiegel"flächen.

Fig. 7. Abgeschleuderte Glaskeile.

Fig. 5 bis 7. Zerreißversuch bei + 500° C (40fache Vergrößerung).

[1]) Zuerst von A. Winkelmann u. O. Schott, Wied. Ann. **51**, 697, 1894 an geschliffenen vierkantigen Zerreißstäben beobachtet.

sonderheit ist hervorzuheben, daß von 400° C aufwärts die Spiegel nicht nur kreis- oder ellipsenbogenförmige Begrenzungen aufwiesen, sondern dreilappig ausgebildet waren (Fig. 5), indem neben dem Vorschreiten in das Querschnittsinnere auch eine bevorzugte Ausbreitung längs der Staboberfläche stattfand. Die Länge und die Breite dieser „Flügel" betrugen bei 400° C etwa 0,05 und 0,01 mm, bei 500° C 0,20 und 0,06 mm. — Eine weitere, nur wenige Grade ($> 540°$ C) unterhalb des Transformationspunktes (555° C) auftretende Hochtemperaturerscheinung bestand in der Bildung einer parallelen, senkrecht zur Zugrichtung bzw. Stäbchenachse verlaufenden Streifung (Fig. 8), die nach ihrer Schattenwirkung als Riefung der Glasoberfläche zu erkennen war. Die Breite dieser Riefen nahm ab, ihre Anzahl

Fig. 8. Zerreißversuch bei 545° C, Riefenbildung senkrecht zur Zugrichtung (100fache Vergrößerung).

nahm zu mit steigender Temperatur (beobachtet bis zu 70 Riefen je mm). Da die Riefenbildung beim Zugversuch sich in das Temperaturgebiet des viskosen Glaszustandes fortsetzte, könnte sie mit einer vorzeitigen Erweichung der Oberflächenschichten des Glases zusammenhängen. — Eine Besonderheit der Tieftemperatur-Reißflächen bei — 70° C war die feinschuppige Beschaffenheit der Furchungsflächen (Fig. 3), während von Zimmertemperatur aufwärts stets grobe Furchen beobachtet sind (Fig. 1, 4, 5, 7).

Das Ausspringen keilförmiger Glasstücke zeigt, *daß die gesamte Bruchfläche eines Stabes sich angenähert längs der Spiegelgrenze verzweigt.* Diese Bruchform ist für den reinen *Zug*bruch besonders kennzeichnend; sie bleibt aus, wenn eine auch nur geringfügige Knickbeanspruchung mitwirkt.

Das Verhältnis der Spiegelfläche s zum Gesamtquerschnitt q, die „relative Spiegelgröße" s/q schwankt von Stab zu Stab oft sehr beträchtlich

und ist überdies von Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit abhängig (§ 3); das allgemeine Aussehen der Bruchflächen ist aber stets gleichartig. Die Angabe von Gooding, daß bei seinen Zerreißversuchen bis zu zwölf verschiedene Bruchflächentypen unterscheidbar waren, muß damit in Verbindung gebracht werden, daß seine ungünstig gebaute Zerreißvorrichtung mitunter keine reine Zugbeanspruchung gewährleistet haben dürfte[1]).

Zur Ausbildung großer Spiegelflächen wurden senkrecht zur Zugrichtung angeritzte Stäbe benutzt; die relativen Spiegelgrößen s/q blieben dann entweder unterhalb 70% oder überschritten 80%, wobei in letzteren Fällen (Fig. 9) stets eine stark unsymmetrische Zweiteilung der Furchungsfläche gefunden wird. Mehrfach tritt das Zerreißen aber nicht am künstlichen Ritz auf, sondern geht wie bei ungeritzten Stäben von irgendeiner vorhandenen Oberflächeninhomogenität aus. Die sichtbare Größe und Tiefe des Ritzes gibt also kein eindeutiges Maß für die vom Ritzgrund ausgehende Kerbwirkung; immerhin zeigten sich tiefe bzw. breite Ritze wirksamer als schmale, wobei die größten Ritzlängen deutlich bevorzugt waren. Es wurde daher möglichst gleichartige Ritzung angestrebt. Die bei den endgültigen Versuchen benutzten Ritzlängen betrugen $0{,}7 \pm 0{,}15$ mm und auch die Ritzbreiten wurden möglichst konstant gehalten. Da das Ritzen in der Umgebung bleibende innere Spannungen erzeugt haben dürfte, ist es denkbar, daß nach dem Ritzen vorgenommene Entspannung des Stabes die Häufigkeit nicht vom Ritz ausgehender Reißflächen verändert haben würde; derartige Versuche wurden jedoch nicht ausgeführt.

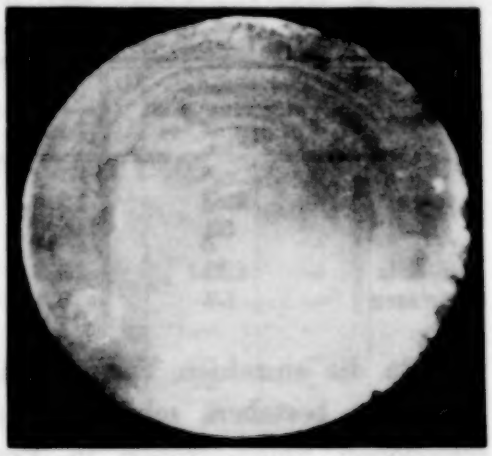


Fig. 9. Zerreißfläche eines angeritzten Glasstabes bei 300° C (40fache Vergrößerung). Anritz oben, rechts und links schmale Furchungsflächen.

Die insbesondere auf großen Spiegeln oft deutlich erkennbare „Ringbildung" konzentrisch zur Stabachse (Fig. 9) ist durch den Schlierengehalt gezogener Glasstäbe bedingt[2]). Ein Einfluß dieser Schlieren auf Spiegel-

[1]) E. J. Gooding, Journ. Soc. Glass Techn. **16**, 145, 1932; immerhin geht aus den Versuchsdaten der Arbeit hervor, daß dort wenigstens bis zu 70% normale Bruchflächen aufgetreten sind. — [2]) Vgl. G. Thierbach, a. a. O., Fig. 5 und 6 sowie namentlich A. Ruß, Glastechn. Ber. **9**, 481, 529, 1931.

bildung und *Zerreißfestigkeit* scheint entweder *nicht* vorhanden oder in allen Fällen gleichartig zu sein[1]), wohl wegen der Parallelerstreckung der Schlieren zur Stabachse und Zugrichtung[2]).

§ 3. Einfluß von Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit auf die Spiegelgrößen[3]). Wegen des bei runden Stäben sehr ausgesprochenen Zusammenhanges zwischen Spiegelgröße und Zerreißfestigkeit sei zuerst die *Abhängigkeit der Spiegelgrößen von den Versuchsbedingungen* wiedergegeben. In Tabelle 1 sind zunächst die *mittleren relativen Spiegelgrößen* in Abhängigkeit von diesen Bedingungen zusammengestellt.

Tabelle 1. Abhängigkeit der mittleren relativen Spiegelgröße von den Versuchsbedingungen.

Vorbehandlung	Versuchsgeschwindigkeit in g/mm² sec	Mittlere relative Spiegelgrößen in %						
		− 190°	− 70°	+ 20°	+ 140°	+ 300°	+ 400°	+ 500° C
ungeritzt	420	2,3	2,7	17,5	23,6	23,2	8,7	5,4
	53	2,5	3,3	19,1	33,3	18,9	8,5	8,8
am Ritz zerrissen	420	3,3	12,5	34,3	43,2	31,0	33,4	14,6
	53	8,4	36,2	78,7	84,8	52,8	52,9	40,3

Da die einzelnen Versuchsreihen aus 15 bis 30 gleichartigen Einzelversuchen bestehen, schien es möglich, die relative Häufigkeit der verschiedenen Spiegelgrößen in Prozenten der Gesamtzahl auszudrücken. Die Tabellen 2 und 3 enthalten für beide Versuchsgeschwindigkeiten diese Ergebnisse an *ungeritzten* Stäben, die Tabellen 4 und 5 in der gleichen Darstellung die Ergebnisse der *angeritzten* und *tatsächlich am Ritz zerrissenen* Stäbe. Man erkennt, daß die Mittelwerte der Tabelle 1 den allgemeinen Gang der Spiegelgrößen richtig zum Ausdruck bringen, daß sie jedoch völlig ungeeignet sind, eine zulängliche Vorstellung von den bedeutenden stoffeigenen Verschiedenheiten der Einzelwerte zu vermitteln, die für die Höhe der Zerreißfestigkeiten von entscheidender Bedeutung sind.

Die Abhängigkeit der Anzahl der am Ritz zerrissenen Stäbe von den Versuchsbedingungen, ausgedrückt in Prozenten aller geritzten Stäbe, ist in

[1]) Bei Thierbach ergaben sich Anhaltspunkte für einen Einfluß der Schlieren auf die *Biegungs*festigkeit, bei Ruß ist ihr Einfluß auf die *Schlag*festigkeit nachgewiesen. — [2]) Vgl. dazu den Einfluß der Ziehrichtung auf die Spiegelgrößen bei gezogenem Plattenglas, W. Mangler, ZS. f. Phys. **93**, 173, 1934. — [3]) Diese und die nachfolgenden Ausführungen schließen sich eng an die Darstellung der vorliegenden und anderer Versuchsergebnisse an, die Prof. Smekal in Vorträgen vor der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft am 20. Januar 1933, 15. November 1934 und 28. Mai 1935 gegeben hat. Siehe auch A. Smekal, Glastechn. Ber. **13**, 141, 222, 1935.

Tabellen 2 bis 5. Einfluß von Temperatur, Belastungsgeschwindigkeit und Oberflächenritzung auf die relative Häufigkeit verschiedener Spiegelgrößen von gezogenen Rundstäben mit 1,4 mm² Querschnitt eines Thüringer Geräteglases.

Tabelle 2. Ungeritzte Oberflächen Belastungsgeschwindigkeit 420 g/mm² sec.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Relative Häufigkeit der Spiegelgrößen in %						
	− 190°	− 70°	+ 20°	+ 140°	+ 300°	+ 400°	+ 500° C
0 — 2	56	40	—	—	—	—	7
2 — 4	33	40	—	—	—	18	27
4 — 6	—	15	—	12	5	35	34
6 — 8	11	—	12	—	10	12	14
8 — 10	—	5	12	—	5	12	14
10 — 15	—	—	12	12	20	6	7
15 — 20	—	—	35	13	20	12	—
20 — 25	—	—	12	13	15	6	—
25 — 30	—	—	12	25	5	—	—
30 — 40	—	—	6	19	5	—	—
40 — 50	—	—	—	—	10	—	—
50 — 60	—	—	—	6	—	—	—
60 — 70	—	—	—	—	—	—	—
70 — 80	—	—	—	—	—	—	—
80 — 90	—	—	—	—	—	—	—
90 — 100	—	—	—	—	5	—	—

Tabelle 3. Ungeritzte Oberflächen, Belastungsgeschwindigkeit 53 g/mm² sec.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Relative Häufigkeit der Spiegelgrößen in %						
	− 190°	− 70°	+ 20°	+ 140°	+ 300°	+ 400°	+ 500° C
0 — 2	56	13	—	—	—	—	—
2 — 4	22	66	—	5	—	6	—
4 — 6	11	13	8	10	10	25	30
6 — 8	11	8	—	—	5	31	40
8 — 10	—	—	12	—	—	16	15
10 — 15	—	—	21	13	31	10	10
15 — 20	—	—	25	—	10	6	—
20 — 25	—	—	13	18	15	—	—
25 — 30	—	—	4	13	10	6	5
30 — 40	—	—	8	9	6	—	—
40 — 50	—	—	4	9	6	—	—
50 — 60	—	—	4	9	6	—	—
60 — 70	—	—	—	5	—	—	—
70 — 80	—	—	—	—	—	—	—
80 — 90	—	—	—	5	—	—	—
90 — 100	—	—	—	5	—	—	—

Tabelle 4. Geritzte Oberflächen, Belastungsgeschwindigkeit 420 g/mm² sec.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Relative Häufigkeit der Spiegelgrößen in %						
	− 190°	− 70°	+ 20°	+ 140°	+ 300°	+ 400°	+ 500° C
0 — 2	—	—	—	—	—	—	—
2 — 4	100	25	—	—	—	—	—
4 — 6	—	13	—	—	—	8	—
6 — 8	—	12	—	—	—	8	12
8 — 10	—	—	—	—	—	8	—
10 — 15	—	25	12	—	9	21	50
15 — 20	—	—	29	—	10	8	25
20 — 25	—	—	6	10	18	15	—
25 — 30	—	13	12	20	18	—	13
30 — 40	—	12	17	30	18	8	—
40 — 50	—	—	12	20	—	8	—
50 — 60	—	—	—	10	18	—	—
60 — 70	—	—	—	—	9	—	—
70 — 80	—	—	—	—	—	—	—
80 — 90	—	—	—	—	—	8	—
90 — 100	—	—	12	10	—	8	—

Tabelle 5. Geritzte Oberflächen, Belastungsgeschwindigkeit 53 g/mm² sec.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Relative Häufigkeit der Spiegelgrößen in %						
	− 190°	− 70°	+ 20°	+ 140°	+ 300°	+ 400°	+ 500° C
0 — 2	11	—	—	—	—	—	—
2 — 4	20	—	—	—	—	—	—
4 — 6	7	4	—	—	—	—	—
6 — 8	4	—	—	—	—	—	14
8 — 10	20	4	—	—	—	4	—
10 — 15	27	4	—	—	12	—	14
15 — 20	7	15	—	—	12	4	—
20 — 25	4	11	—	—	4	4	7
25 — 30	—	11	8	—	—	—	7
30 — 40	—	24	—	—	9	12	23
40 — 50	—	15	10	8	9	28	7
50 — 60	—	—	10	8	16	20	7
60 — 70	—	4	—	11	6	—	—
70 — 80	—	—	—	—	—	—	—
80 — 90	—	8	24	11	16	16	7
90 — 100	—	—	48	62	16	12	14

Tabelle 6. Abhängigkeit der relativen Häufigkeit des Zerreißens geritzter Glasstäbe am Anritz von den Versuchsbedingungen.

Versuchsgeschwindigkeit in g/mm² sec	Relative Häufigkeit in %						
	− 190°	− 70°	+ 20°	+ 140°	+ 300°	+ 400°	+ 500° C
420	19	47	76	60	65	62	> 40
53	77	85	80	83	76	86	> 67

Tabelle 6 mitgeteilt. Da die Häufigkeitsverteilung der Spiegelgrößen der angeritzten, jedoch nicht am Ritz zerrissenen Stäbe denen der ungeritzten Stäbe (Tabellen 2 und 3) sehr ähnlich ist, erscheint es entbehrlich, sie gesondert anzuführen, zumal hier keine große Anzahl von Einzelversuchen verfügbar wäre.

Aus den Tabellen 1 bis 6 ergeben sich folgende allgemeine Gesetzmäßigkeiten:

1. *Unabhängig von der Belastungsgeschwindigkeit* sind nur die Spiegelgrößen ungeritzter Stäbe in Tieftemperatur. — *Praktisch zeitloser Zerreißvorgang und wahre Sprödigkeit können demnach nur in Tiefsttemperatur vorhanden sein.* — Eine angenäherte Unabhängigkeit der Spiegelstatistik von der Versuchsgeschwindigkeit besteht ferner für ungeritzte Stäbe bei 300 und 400° C.

2. *Abnahme der Belastungsgeschwindigkeit* ergibt in allen übrigen Fällen *Zunahmen der Spiegelgrößen*[1]). — Wird die Spiegelbildung als zeitbeanspruchende, langsame Phase des Zerreißvorganges aufgefaßt, so ist ohne weiteres verständlich, daß Zunahmen der Versuchsdauern und der Spiegelgrößen zusammengehen.

3. *Temperatursteigerung führt unterhalb 140° C zu Spiegelvergrößerung, oberhalb davon zu Spiegelabnahmen.* — Danach gibt es anscheinend *zwei* gegenläufige *Einwirkungen der Wärmebewegung auf den Zerreißvorgang*[2]).

4. *Künstliche Oberflächenritzer haben eine von den Versuchsbedingungen abhängige Kerbwirkung.* Gegenüber der Kerbwirksamkeit natürlicher Oberflächenfehlstellen nimmt die Kerbwirkung allgemein zu mit abnehmender Belastungsgeschwindigkeit; ferner besteht eine deutliche Zunahme mit ansteigender Versuchstemperatur zwischen — 190 und + 20° C bei großer Belastungsgeschwindigkeit (Tabelle 6).

5. *Am Anritz beginnende Zerreißvorgänge geben bedeutend vergrößerte Spiegelflächen* — mit alleiniger Ausnahme großer Belastungsgeschwindigkeit in Tieftemperatur (— 190° C). — *Vergrößerung der Kerbwirkung bedingt demnach Zunahme der Spiegelflächen.*

6. *Das Nichtauftreten relativer Spiegelgrößen zwischen 70 und 80 % ist von den Versuchsbedingungen unabhängig* und daher als rein mechanisch bedingt anzusehen.

---

[1]) Für Zimmertemperatur und im Verhältnis 1 : 1000 veränderte Belastungsgeschwindigkeiten ist dies bereits eingehend untersucht bei G. Apelt, a. a. O., § 2; daselbst auch die Einflußlosigkeit veränderter Belastungsgeschwindigkeit bei — 190° C. — [2]) Über eine eingehendere Untersuchung des Einflusses stark verschiedener Belastungsgeschwindigkeiten im Temperaturgebiet oberhalb 140° C wird demnächst durch Dr. Eichler berichtet werden.

§ 4. Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von den Versuchsbedingungen. Die mittleren Zerreißfestigkeiten ungeritzter und geritzter, am Ritz zerrissener Stäbe sind für alle geprüften Versuchsbedingungen in Tabelle 7 wiedergegeben. Tabelle 7a enthält der Vollständigkeit halber noch die im folgenden nicht weiter benutzten Ergebnisse an geritzten, jedoch nicht am Ritz zerrissenen Versuchsstäbe. Aus dem Vergleich mit den ungeritzten Stäben folgt, daß hier merklich geänderte Festigkeitseigenschaften vorliegen, insbesondere in Tieftemperatur, wo Festigkeitszunahmen bis um 50% aufgetreten sind. Vermutlich handelt es sich um den Einfluß durch das Anritzen unabsichtlich erzeugter „Vorspannungen". Da in der vorliegenden Arbeit nur das Verhalten spannungsfreier Stäbe untersucht werden sollte, muß die Klärung dieser Beobachtungstatsachen einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Tabelle 7. Abhängigkeit der mittleren Zerreißfestigkeit gezogener Rundstäbe eines Thüringer Geräteglases mit dem Querschnitt 1,4 mm² von den Versuchsbedingungen. — Zerreißfestigkeiten in kg/mm²; die Anzahl der gemittelten Versuche ist in ( ) beigefügt.

Temperatur in Centigraden	Ungeritzte Stäbe		Geritzte, am Ritz zerrissene Stäbe	
	420 g/mm² · sec	53 g/mm² · sec	420 g/mm² · sec	53 g/mm² · sec
— 190	18,28 ± 3,37 (18)	18,17 ± 3,74 (18)	14,34 ± 2,11 (3)	12,06 ± 2,40 (26)
— 70	14,94 ± 1,55 (20)	14,08 ± 1,56 (15)	11,35 ± 2,42 (8)	7,74 ± 1,80 (27)
+ 20	9,40 ± 1,30 (17)	8,55 ± 1,38 (24)	7,90 ± 1,93 (17)	5,22 ± 1,15 (29)
+ 140	8,74 ± 1,50 (16)	8,20 ± 1,83 (22)	6,72 ± 1,49 (10)	4,49 ± 1,26 (26)
+ 300	8,67 ± 1,96 (20)	8,32 ± 1,02 (19)	7,83 ± 1,44 (12)	6,49 ± 1,90 (32)
+ 400	11,29 ± 1,59 (17)	10,57 ± 1,37 (19)	8,94 ± 2,53 (13)	6,37 ± 1,76 (24)
+ 500	11,80 ± 1,11 (15)	11,38 ± 1,42 (20)	10,11 ± 1,57 (10)	7,77 ± 2,39 (14)
+ 520	11,37 ± 1,14 (6)	—	—	—

Tabelle 7a. Abhängigkeit der mittleren Zerreißfestigkeit angeritzter jedoch nicht am Ritz zerrissener Rundstäbe eines Thüringer Geräteglases mit dem Querschnitt 1,4 mm² von den Versuchsbedingungen. — Zerreißfestigkeiten in kg/mm²; die Anzahl der gemittelten Versuche ist in ( ) beigefügt.

Temperatur in Centigraden	420 g/mm² · sec	53 g/mm² · sec
— 190	27,73 ± 4,11 (14)	26,61 ± 4,84 (7)
— 70	16,40 ± 3,46 (9)	13,47 ± 2,25 (5)
+ 20	12,03 ± 1,86 (6)	8,50 ± 2,37 (7)
+ 140	9,97 ± 1,54 (7)	6,85 ± 3,21 (5)
+ 300	10,64 ± 2,13 (6)	10,77 ± 4,47 (10)
+ 400	11,25 ± 1,42 (8)	9,04 ± 3,10 (4)
+ 500	12,03 ± 1,63 (25)	11,06 ± 1,71 (35)

Die Daten der Tabelle 7 zeigen, daß die mittlere Zerreißfestigkeit ungeritzter Stäbe von der Belastungsgeschwindigkeit nur wenig abhängt, dagegen einen sehr *ausgeprägten Gang mit der Temperatur* besitzt, der gegenläufig zu dem der Spiegelgrößen (Tabelle 1) ist und aus einem Abfall bis zu einem um 140° C gelegenen Minimum besteht, gefolgt von einem mäßigen Anstieg in Hochtemperatur. Die geritzten und am Ritz zerrissenen Stäbe zeigen dies ausgeprägter, vor allem auch einen stärkeren *Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit.*

Der größeren Kerbwirkung bei Zerreißbeginn entsprechend, haben die geritzten und am Ritz zerrissenen Stäbe durchweg niedrigere mittlere Zerreißfestigkeiten. Bis auf ungeritzte Stäbe in Tiefsttemperatur *gibt Verringerung der Belastungsgeschwindigkeit stets eine Abnahme der mittleren Zerreißfestigkeit.* Beim Vergleich mit den Statistiken der Spiegelgrößen (Tabellen 2 bis 5) zeigt sich, daß bei Häufung kleiner Spiegelgrößen hohe Zerreißfestigkeiten auftreten und bei großen Spiegeln niedrige Zerreißwerte. In der Tat gelangt man zu einem tieferen Einblick und gleichzeitig zu einer Verminderung der beträchtlichen Streuungen der mittleren Zerreißfestigkeiten, wenn der Zusammenhang zwischen Zerreißfestigkeit und Spiegelgröße im einzelnen betrachtet wird.

§ 5. Die „Materialkurve" des Glases. Eine Reduktion der Streuung der Zerreißwerte gelang Müller durch den Ansatz:

$$Z = Z_0 (1 - s/q) \qquad (1)$$

für „relative Spiegelgrößen" s/q zwischen 5 und 40%, worin Z die gewöhnliche Zerreißfestigkeit bedeutet und Z_0 als „obere Zerreißgrenze"[1]) oder als „spiegelfreie Zerreißfestigkeit"[2]) bezeichnet worden war. Da Z_0 seiner Bedeutung nach keine echte Zerreißfestigkeit darstellen kann, sei diese Zahl mit Smekal im folgenden „reduzierte Zerreißfestigkeit" genannt[3]). Die Anwendbarkeit der Beziehung (1) ist beschränkt auf die hier untersuchte zylindrische Stabform[4]); es zeigte sich, daß Z_0 im allgemeinen nur für $0{,}10 \leqq s/q \leqq 0{,}40$ befriedigend konstant ist und nur in Zimmertemperatur $0{,}05 \leqq s/q \leqq 0{,}40$ bestehen bleibt.

Die „reduzierte Zerreißfestigkeit" Z_0 erweist sich davon *unabhängig*, ob sie für ungeritzte oder am Ritz zerrissene Stäbe berechnet wird; sie ist ferner *unabhängig* von der Versuchsgeschwindigkeit[5]). Für jede Zeile der

[1]) K. H. H. Müller, a. a. O., § 5. — [2]) G. Apelt, a. a. O., § 2. — [3]) A. Smekal, Glastechn. Ber. **13**, 141, 1935, Heft 5. — [4]) Vgl. W. Mangler, ZS. f. Phys. **93**, 173, 1934; K. Wirtz, ebenda **93**, 292, 1935; A. Smekal, Glastechn. Ber. **13**, 222, 1935. — [5]) Für Zimmertemperatur bereits bei G. Apelt, a. a. O.

Tabelle 8. Temperaturunabhängigkeit der „reduzierten Zerreißfestigkeit".

Temperatur in Centigraden	Reduzierte Zerreißfestigkeit in kg/mm²	Anzahl der gemittelten Einzelwerte	Ausgeschlossene Einzelwerte
— 190	11,41 ± 0,74	9	14,68
— 70	10,91 ± 1,15	24	—
+ 20	10,91 ± 0,95	54	—
+ 140	11,12 ± 1,00	32	—
+ 300	10,79 ± 1,03	49	—
+ 400	11,13 ± 1,01	22	—
+ 500	11,12 ± 0,80	22	16,06
Mittel:	10,99 ± 0,98	212	

Tabelle 9. Temperaturabhängigkeit der „Materialkurve" gezogener Rundstäbe mit dem Querschnitt 1,4 mm² des untersuchten Thüringer Geräteglases. Beschränkt auf relative Spiegelgrößen zwischen 0 und 10%. Nur ungeritztes Stabmaterial; Belastungsgeschwindigkeit einflußlos. Die Anzahl der gemittelten Einzelversuche ist in ( ) beigefügt.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Mittlere Zerreißfestigkeiten in kg/mm²			
	— 190°	— 70°	+ 400°	+ 500° C
0 — 1	23,76 ± 0,11 (3)	15,22 (1)	—	—
1 — 2	19,85 ± 2,58 (16)	15,83 ± 1,12 (9)	—	12,48 (1)
2 — 3	17,48 ± 0,68 (8)	14,86 ± 1,22 (11)	14,08 (1)	12,50 ± 0,86 (3)
3 — 4	16,18 ± 0,56 (2)	13,84 ± 1,70 (7)	11,63 ± 0,86 (3)	12,49 (1)
4 — 5	13,55 ± 0,34 (2)	13,64 ± 1,09 (5)	11,62 ± 0,53 (4)	12,34 ± 1,04 (4)
5 — 10	12,42 ± 0,27 (4)	11,68 ± 0,46 (2)	11,38 ± 0,94 (20)	11,66 ± 0,98 (22)

Temperatur in Centigraden	Mittlere Zerreißfestigkeiten in kg/mm² für relative Spiegelgrößen von 5—10 %
— 190	12,42 ± 0,27 (4)
— 70	11,68 ± 0,46 (2)
+ 20	10,35 ± 1,04 (9)
+ 140	11,50 ± 2,00 (2)
+ 300	10,06 ± 1,09 (7)
+ 400	11,38 ± 0,94 (20)
+ 500	11,66 ± 0,98 (22)

Tabelle 7 kann demnach ein einziger mittlerer Z_0-Wert angegeben werden, der durch eine bemerkenswert verringerte mittlere Streuung gekennzeichnet ist. Tabelle 8 zeigt, daß Z_0 *auch von der Temperatur unabhängig* ist: die aus 212 Einzelversuchen abgeleitete Zahl

$$Z_0 = 10{,}99 \pm 0{,}98 \text{ kg/mm} \qquad (2)$$

kann demnach als *Materialkonstante* der Glasstäbe mit 1,4 mm² Querschnitt betrachtet werden[1]).

Eine weitere allgemeine Verminderung der mittleren Streuung tritt ein, wenn man für beliebige relative Spiegelgrößen s/q die „Materialkurve"

$$Z = f(s/q) \tag{3}$$

aufsucht, ohne Rücksicht auf den nur für einen begrenzten Spiegelbereich brauchbaren speziellen Ansatz (1). Der empirische Verlauf dieser Funktion ist in den Tabellen 9 und 10 sowie in Fig. 10 wiedergegeben. Für kleine relative Spiegelgrößen ($< 10\%$, Tabelle 9) sind hierzu, um ausreichend viele Versuchswerte zu haben, nur die an ungeritzten Stäben erhaltenen Versuchsdaten verwertet worden; im übrigen wurden stets *sämtliche* ver-

Tabelle 10. Temperaturunabhängiger Teil der „Materialkurve" gezogener Rundstäbe mit dem Querschnitt 1,4 mm² des untersuchten Thüringer Geräteglases. Für relative Spiegelgrößen oberhalb 10%; ungeritzte und am Anritz zerrissene Versuchsstäbe. Einflußlosigkeit von Temperatur, Belastungsgeschwindigkeit, Anritzen.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Mittlere Zerreißfestigkeit in kg/mm²	Anzahl der gemittelten Einzelwerte	Von der Mittelbildung ausgeschlossene Einzelwerte
10,0 — 15,0	9,58 ± 0,98	57	
15,0 — 20,0	9,00 ± 0,78	43	12,97 (500°)
20,0 — 25,0	8,51 ± 0,69	32	11,68 (— 190°); 10,98 (400°) 10,29 (300°) 10,24 (20°)
25,0 — 30,0	8,01 ± 0,66	31	10,20
30,0 — 35,0	7,67 ± 0,61	27	5,86
35,0 — 40,0	7,14 ± 0,43	12	5,91
40,0 — 45,0	6,72 ± 0,37	13	8,00
45,0 — 50,0	6,45 ± 0,47	17	
50,0 — 55,0	6,26 ± 0,40	13	
55,0 — 60,0	6,09 ± 0,42	10	
60,0 — 65,0	6,35 ± 0,46	6	
65,0 — 70,0	6,01 ± 0,53	4	
80,0 — 83,0	5,28 ± 0,21	9	
84,0 — 87,0	5,07 ± 0,19	8	
88,0 — 90,0	4,92 ± 0,47	8	
91,0 — 94,0	4,70 ± 0,40	8	
94,0 — 95,0	4,53 ± 0,27	7	3,48
96,0 — 97,0	4,11 ± 0,24	6	
97,0 — 98,0	3,75 ± 0,29	6	
98,0 — 99,0	3,52 ± 0,20	10	
99,0 — 99,5	3,15 ± 0,24	5	
(97,5 — 98,5)	(2,76 ± 0,03)	(3)	(Kleinstwerte)

[1]) Die Unterschiede gegenüber den Versuchen von G. Apelt (a. a. O.) dürften auf geringe Verschiedenheiten der Entspannung, sowie auf die wesentlich geringere Anzahl der Einzelversuche bei Apelt zurückzuführen sein.

fügbaren Einzelversuche zur Mittelbildung herangezogen, wo nicht ausdrücklich (Tabelle 10) anders angegeben.

Es zeigt sich nunmehr ganz allgemein, daß der *Zusammenhang zwischen Zerreißfestigkeit und relativer Spiegelgröße für ungeritzte und an einem Anritz zerrissene Stäbe der gleiche ist und daß er von der Versuchsgeschwindigkeit nicht abhängt*[1]).

Für relative Spiegelgrößen unterhalb 10% *ist der Verlauf der Materialkurve temperaturabhängig* (Tabelle 9). Die Zerreißwerte nehmen in allen

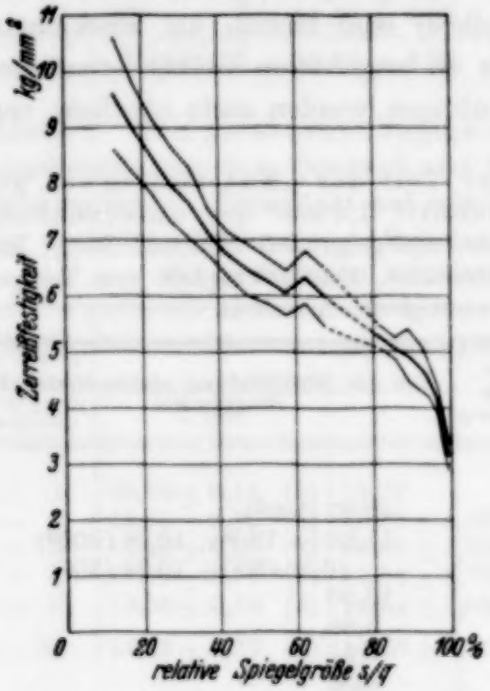


Fig. 10. Temperaturunabhängiger Teil der „Materialkurve" des untersuchten Thüringer Geräteglases für 1,4 mm² Stabquerschnitt (vgl. Tabelle 10).

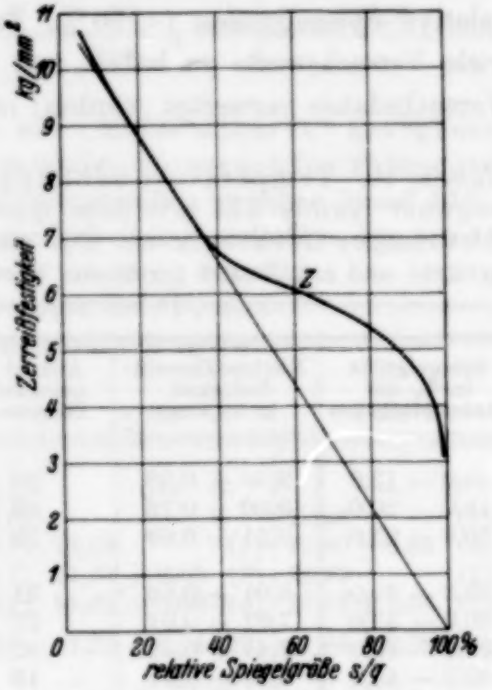


Fig. 11. Schematische Wiedergabe der empirischen „Materialkurve" und der Geraden (1) der „reduzierten Zerreißfestigkeit".

Fällen mit zunehmender Spiegelgröße ab. *Hält man die Spiegelgröße fest*, so finden sich Höchstwerte bei — 190° C, dann folgen Abfall, Minimum und Wiederanstieg ähnlich wie bei den mittleren Zerreißfestigkeiten (Tabelle 7).

[1]) Eine geringe, innerhalb der Streugrenzen gelegene Abhängigkeit von der Versuchsgeschwindigkeit ist nur in der Umgebung von $s/q = 10\%$ angedeutet:

s/q in %	420 g/mm² · sec	53 g/mm² · sec	Bemerkung
5,0 — 10,0	10,70 ± 1,10 (4)	10,08 ± 1,00 (5)	nur für 20° C-Werte
10,0 — 15,0	9,94 ± 0,91 (25)	9,30 ± 0,95 (32)	aus sämtlichen Versuchen
15,0 — 20,0	9,06 ± 0,77 (23)	8,94 ± 0,81 (20)	aus sämtlichen Versuchen

Für relative Spiegelgrößen oberhalb 10% *ist die Materialkurve temperaturunabhängig* (Tabelle 10). Die mittlere Zerreißfestigkeit nimmt auch hier mit zunehmender relativer Spiegelgröße im allgemeinen ab; hervorgehoben sei, daß die mittlere Streuung dabei von $\pm$ 10% gelegentlich bis auf $\pm$ 4% absinkt. Relative Spiegelgrößen über 99,5% sind nicht beobachtet; vermutlich würden sie sich an geritzten Stäben mit makroskopisch zunehmender Kerbtiefe einstellen und mit einem Absinken der Zerreißfestigkeit auf beliebig kleine Werte verbunden sein.

Der Erfolg der Darstellung (1) beruht darauf, daß die „Materialkurve" der Rundstäbe für $0{,}10 \leqq s/q \leqq 0{,}40$ einen nahezu linearen Verlauf besitzt, der auf den Punkt $s/q = 1, Z = 0$ hinzielt (Fig. 11). Die Güte der Übereinstimmung kann aus Tabelle 11 entnommen werden, wo die in der vierten Kolonne stehenden Werte mittels (1) und (2) berechnet sind.

Tabelle 11. „Materialkurve" und „reduzierte Zerreißfestigkeit".

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Zerreißfestigkeiten in kg/mm²		
	beobachtet	berechnet nach: $Z = 11{,}12\ (1 - s/q)$	berechnet nach: $Z = (10{,}99 \pm 0{,}98)\ (1 - s/q)$
(5 — 10)	(10,35 $\pm$ 1,04)	10,29	10,17 $\pm$ 0,91
10 — 15	9,58 $\pm$ 0,98	9,73	9,62 $\pm$ 0,86
15 — 20	9,00 $\pm$ 0,78	9,17	9,07 $\pm$ 0,81
20 — 25	8,51 $\pm$ 0,69	8,62	8,52 $\pm$ 0,76
25 — 30	8,01 $\pm$ 0,66	8,06	7,97 $\pm$ 0,71
30 — 35	7,67 $\pm$ 0,61	7,51	7,42 $\pm$ 0,66
35 — 40	7,14 $\pm$ 0,43	6,95	6,87 $\pm$ 0,61

§ 6. Besprechung der Versuchsergebnisse. Das Bestehen eines Zusammenhanges mit geringem Streubereich zwischen relativer Spiegelgröße und Zerreißfestigkeit beweist, daß die Gesamtstreuung der Zerreißwerte durch individuelle Eigentümlichkeiten der Versuchsproben bestimmt wird, die in erster Näherung in der Beschaffenheit der Zerreißflächen zur Abbildung gelangen. Die an der Spiegelgrenze auftretende *Verzweigung der Zerreißflächen* kann aus den äußeren, durch den Einschnitt der spiegelnden Bruchflächen veränderten elastischen Spannungsverteilung allein *nicht* verstanden werden, sondern muß mit dem *Einfluß örtlicher Inhomogenitäten auf die Spannungsverteilung* in Verbindung gebracht werden. Die Abhängigkeit der Spiegelgrößen von der Versuchsgeschwindigkeit erlaubt innerhalb weiter Grenzen *jede* Spiegelgröße zu verwirklichen, so daß im Glasinnern sehr zahlreiche Inhomogenitäten vorhanden sein müssen, die gegebenenfalls eine wirksame örtliche Beeinflussung der Spannungsverteilung während eines Zerreißvorganges verursachen können. Solche glaseigene Inhomogenitäten sind demnach für den Zerreißvorgang nicht minder bedeutungsvoll wie die

zumeist an der Glasoberfläche gelegenen Inhomogenitäten, von denen die Spiegelbildung ihren Ausgang nimmt. Wegen des in der Materialkurve ausgedrückten Zusammenhanges zwischen Spiegelfläche und *Zerreißfestigkeit* ist also auch die Höhe der letzteren *von oberflächlichen und inneren Glasfehlern entscheidend abhängig.*

Eine Sonderung der Wirksamkeit beider Arten von Fehlstellen kann durch Gegenüberstellung der Ergebnisse an geritzten und an ungeritzten Versuchsstäben vermittelt werden.

Das übereinstimmende Aussehen der Reißflächen ungeritzter und geritzter Versuchsstäbe (§ 2) spricht für die Gleichartigkeit der Zerreißvorgänge, um so mehr als wegen der Einheitlichkeit der Materialkurve bestimmte relative Spiegelgrößen in beiden Fällen mit der gleichen mittleren Zerreißfestigkeit verbunden sind (§ 5). Die als Ausgangspunkt der Spiegelbildung wirkenden natürlichen oder künstlichen Oberflächenkerben beeinflussen den Zerreißvorgang somit gleichartig. Da die (zumeist größere) Kerbwirkung der künstlichen Oberflächenkerben von den Versuchsbedingungen abhängt (§ 3, Tabelle 6), darf Gleiches auch von der Kerbwirkung der unsichtbaren natürlichen Oberflächenkerben vorausgesetzt werden — und ebenso von den im allgemeinen weniger kerbwirksamen glaseigenen *inneren* Kerbstellen. Bei völliger Konstanz der räumlichen Gleichverteilung und unveränderlicher Kerbwirkung der inneren Kerbstellen könnten die Spiegelgrößen direkt als Maß für die Kerbwirkungen der Oberflächenkerben betrachtet werden. Die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von den Versuchsbedingungen wäre dann einfach zurückgeführt auf die individuellen Verschiedenheiten der Kerbwirkungen der Oberflächenfehlstellen und *deren* Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen. Sofern die Kerbwirkung von Oberflächenfehlstellen jene von inneren Glasfehlern übertrifft, erscheint es also möglich, die Verwirklichung einer „Materialkurve" an sich in erster Näherung als alleinige Folge der Oberflächenfehlstellen anzusprechen. Dem Einfluß der inneren Fehlstellen dagegen wären die absolute Höhe des Verlaufs der Materialkurve sowie ihr Streubereich zuzuschreiben[1]).

Die Teilnahme glaseigener innerer Kerbstellen am Zerreißvorgang bleibt in der Griffithschen Bruchtheorie unberücksichtigt, so daß ihr Versagen nunmehr ohne weiteres verständlich ist. Eine näherungsweise Geltung kann nur dort erwartet werden, wo die inneren Fehlstellen auf den Zerreißvorgang keinen merklichen Einfluß nehmen, nämlich bei weitaus überwiegender Kerbwirkung der den Zerreißvorgang einleitenden Oberflächenkerbstelle[1]).

[1]) Vgl. A. Smekal, Glastechn. Ber. **13**, 141, 222, 1935. Eine eingehendere Darstellung erscheint in der ZS. f. Phys.

Dies entspricht dem Grenzfalle der nur bei angeritzten Stäben (Tabellen 4 und 5) häufigen maximalen relativen Spiegelgrößen. Die merkliche Temperatur*un*abhängigkeit der Materialkurve in diesem Bereich (§ 5, Tabelle 10) *bestätigt*, daß die Zerreißfestigkeit bei sehr großen Spiegeln praktisch *temperaturunabhängig* ist — wie das von der Griffithschen Theorie gefordert wird.

Zusammenfassung. Die Temperaturabhängigkeit der mittleren Zerreißfestigkeit zylindrischer Glasstäbe mit festgehaltenem Querschnitt wurde für zwei verschiedene Belastungsgeschwindigkeiten zwischen — 190 und + 545° C untersucht und auf einen innerhalb weiter Grenzen einheitlichen Zusammenhang zwischen den Einzelwerten der Zerreißfestigkeit und den zugehörigen Größen des spiegelnden Anteils der Zerreißflächen zurückgeführt. Die beobachteten Tatsachen fordern einen maßgebenden Einfluß innerer Glasfehler auf den zeitlichen Verlauf des Zerreißvorganges und auf die Höhe der Zerreißspannungen.

Die Griffithsche Bruchtheorie berücksichtigt derartige Faktoren nicht und ist nur in dem Grenzfalle anwendbar, in dem die Kerbwirkung einer künstlich angebrachten Oberflächenkerbstelle die Kerbwirkungen der inneren Kerbstellen größenordnungsmäßig übertrifft.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Juli 1935.

Über die beim Einfangen von langsamen Neutronen emittierten γ-Strahlen.

Von **F. Rasetti** in Rom.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1935.)

Die Absorption von langsamen Neutronen durch Atomkerne ist meistens mit der Emission einer γ-Strahlung verknüpft. Es wurde versucht, eine rohe Messung der Quantenenergie dieser Strahlung durch die Methode der Koinzidenzen der sekundären Compton-Elektronen durchzuführen. Es ergaben sich bei den untersuchten Elementen Cl, Co, Y, Ag, Cd, Ir, Hg Quantenenergien zwischen $4 \cdot 10^6$ und $7 \cdot 10^6$ Elektron-Volt.

1. Über die Emission einer γ-Strahlung bei der Absorption der Neutronen in verschiedenen Elementen hat zuerst Lea[1]) berichtet. In diesem Falle handelte es sich um schnelle Neutronen, und da diese in der Materie nur sehr schwach absorbiert werden, hatte die entstehende γ-Strahlung eine geringe Intensität. Später fanden Fermi und seine Mitarbeiter[2]), daß einige Elemente die durch Stöße an Wasserstoffkernen verlangsamten Neutronen außerordentlich stark absorbieren, und daß der Absorptionsprozeß, mit wenigen Ausnahmen bei den leichtesten Elementen, im allgemeinen durch Emission von γ-Strahlen stattfindet. Die starke Absorption der Neutronen in sehr dünnen Materieschichten erlaubt in diesem Falle eine verhältnismäßig starke und konzentrierte Quelle dieser γ-Strahlen herzustellen.

Es bietet sich dann das interessante Problem, die Quantenenergie dieser γ-Strahlen zu messen. Da die kinetische Energie des eingefangenen Neutrons sicher vernachlässigbar ist, gibt die als γ-Strahlung emittierte Energie ohne weiteres die Bindungsenergie des Neutrons bei der Bildung des schwereren (radioaktiven oder stabilen) Isotops des bestrahlten Elementes. Wenn die ganze Energie als einziges γ-Quantum emittiert wird, dann ist die Bindungsenergie des Neutrons einfach der Quantenenergie des γ-Strahls gleichzusetzen. Man könnte jedoch auch denken, daß der entstandene Kern nicht direkt, sondern durch eines oder mehrere Zwischenniveaus in den Grundzustand überginge; in diesem Falle würde das γ-Spektrum aus mehreren Linien bestehen.

Experimentell bietet bekanntlich die Messung der Energie einer sehr harten und schwachen γ-Strahlung besondere Schwierigkeiten. Als Maß der

---

[1]) D. E. Lea, Nature **133**, 24, 1934. — [2]) E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti, E. Segrè, Ricerca Scientifica **2**, 467, 1934; Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 522, 1935.

Energie kann man schlecht in diesem Falle den Absorptionskoeffizienten in der Materie benutzen, einerseits, weil dieser zu klein ist, um mit vernünftig dicken Materieschichten eine merkbare Absorption zu erzeugen, andererseits, weil für sehr harte γ-Strahlen die Beziehung zwischen Frequenz und Absorptionskoeffizient nicht mehr durch die Klein-Nishinasche Formel richtig wiedergegeben wird, sondern durch die Bildung von Paaren in noch unberechenbarer Weise abgeändert wird. Unter diesen Umständen erscheint es zweckmäßiger, nach der Methode von Bothe[1]) die Energie der sekundären β-Strahlen zu bestimmen, und aus dieser die Energie der γ-Strahlen zu ermitteln. Zur Messung der Energie der sekundären Elektronen kann man ihre Absorbierbarkeit benutzen, weil die Reichweite von Elektronen mit Energien von der Größenordnung von 10 Millionen Volt wahrscheinlich ohne großen Fehler als Proportional der Energie angenommen werden kann. Zur Messung der Absorption dient die Methode der Koinzidenzen zwischen Geiger-Müllerschen Zählrohren.

2. Als Neutronenquelle wurde Po + Be benutzt. Das aus einer RaD-Lösung auf Nickel abgeschiedene Polonium wurde im Wasserstoffstrom auf Beryllium destilliert; in dieser Weise konnten fast alle vom Polonium emittierten α-Teilchen in Beryllium gebremst und für die Erzeugung der Neutronen benutzbar gemacht werden. Die Stärke des Po-Präparates betrug von 90 bis 60 mg Radiumäquivalent. Das aktivierte Beryllium wurde in ein Glasröhrchen abgeschmolzen.

Für die Versuche über die γ-Strahlen wurde die Neutronenquelle im Zentrum eines großen (etwa 50 kg wiegenden) Paraffinblocks angeordnet. Die beiden Geiger-Müllerschen Zählrohre befanden sich ebenfalls in einem Hohlraum im Inneren des Paraffinblocks, und der Abstand jedes Zählrohres von der Quelle betrug 15 cm. Dazwischen wurde ein Bleiblock gebracht, um eine zu starke Bestrahlung der Zählrohre durch die Po + Be-γ-Strahlung zu vermeiden. Die Zählrohre bestanden aus Aluminiumrohr von 23 mm Durchmesser und 0,3 mm dick; sie wurden in kleinem Abstand (etwa 1 cm) voneinander angeordnet. Diese Verhältnisse sind deutlich aus Fig. 1 zu sehen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden an beide Enden des Koinzidenzsystems gebracht, um eine möglichst starke Wirkung der γ-Strahlen zu bekommen. Zwischen den Substanzen und den Zählrohren befand sich eine Schicht von Aluminium oder Blei, die dick genug war, um die sekundären Compton-Elektronen mit den primären γ-Strahlen in Gleichgewicht zu bringen. Zu diesem Zweck genügte praktisch eine Bleischicht

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930.

von 1,5 mm oder eine Aluminiumschicht von 8 mm Dicke. Es wurde für zweckmäßiger gehalten, in dieser Weise die aus einer praktisch unendlich dicken Schicht herauskommenden Compton-Elektronen nach ihrer Absorbierbarkeit zu untersuchen. Es wäre natürlich prinzipiell besser, die in einer dünnen Schicht erzeugten Compton-Elektronen zu messen, weil diese im Falle einer monochromatischen γ-Strahlung und unter gut definierten geometrischen Bedingungen eine scharf definierte Reichweite haben sollten, die eine genaue Messung der Energie ermöglichen würde. Leider sind Messungen unter diesen Bedingungen in unserem Falle wegen der geringen Intensität nicht durchführbar, und es erwies sich als sehr schwer, die Reichweite der Compton-Elektronen als Endpunkt der Absorptionskurve zu ermitteln. Unter diesen Umständen hielt man es für praktischer, die von allen untersuchten Elementen emittierten γ-Strahlen in derselben Substanz (Aluminium oder Blei) mit ihren Compton-Elektronen ins Gleichgewicht zu bringen, eine Absorptionskurve dieser (inhomogenen) Elektronen in Aluminium aufzunehmen, und, um die Energie zu ermitteln, die Anordnung mittels einer γ-Strahlung bekannter Energie zu eichen. Um eine große Extrapolation zu vermeiden, wurde als solche eine ungefähr so harte Strahlung gewählt, wie jene, die man aus den Versuchen erwarten sollte, d. h. die Po + Be-γ-Strahlung. Diese hat nach Bothe und Becker[1]) und Curie und Joliot[2]) eine Energie von ungefähr $5 \cdot 10^6$ Elektron-Volt, und dieser Wert wurde hier angenommen. Hätte die Po + Be-γ-Strahlung eine andere Energie, so wären die hier angegebenen Energien entsprechend abzuändern.

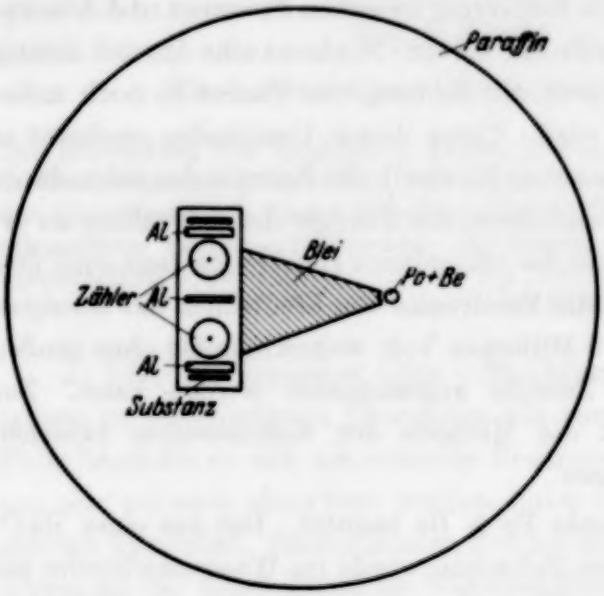


Fig. 1. Anordnung.

Die Koinzidenzen wurden mittels einer üblichen Anordnung registriert. Diese enthielt drei Röhren in jedem Zweig, und die verstärkten koinzidierenden Impulse wurden auf das Gitter eines Thyratrons gebracht. Als Ver-

[1]) H. Becker u. W. Bothe, ZS. f. Phys. **76**, 421, 1932. — [2]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. et le Radium **4**, 21, 1933.

stärkerrohr wurde mit Vorteil ein amerikanisches Schutzgitterrohr Typ 57 benutzt.

Das gemessene Auflösungsvermögen betrug etwa $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ sec. Die zufälligen Koinzidenzen waren in allen Fällen praktisch vernachlässigbar. Die ganze Anordnung wurde mit gleichgerichtetem Wechselstrom betrieben.

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß jedesmal eine Absorptionskurve der Koinzidenzen in Aluminium mit und ohne Substanz aufgenommen wurde. Die Differenz der beiden gibt die Absorptionskurve der von den γ-Strahlen der Substanz erzeugten Elektronen. Diese Kurven zeigten alle einen roh exponentiellen Verlauf; es wurde angenommen, daß die Halbwertsdicke dieser Elektronen proportional der maximalen Reichweite und daß diese wieder proportional der Energie ist. Unter diesen Annahmen kann man die gefundene Absorptionskurve zur Bestimmung der Energie der γ-Strahlen benutzen, wenn man einmal die Anordnung mittels einer bekannten γ-Strahlung geeicht hat.

Die von den γ-Strahlen der Substanzen herrührenden Koinzidenzen betrugen ungefähr 200 pro Stunde, ohne Absorptionsschichten zwischen den Zählrohren. Von jeder Substanz wurde eine solche Dicke gewählt, die nötig war, um mindestens die Hälfte der langsamen Neutronen zu absorbieren. Unter diesen Verhältnissen war der Effekt natürlich für alle Elemente ungefähr gleich stark. Es wurden nur einige Elemente untersucht, die eine besonders starke Absorption für die langsamen Neutronen aufweisen.

Um die Anordnung zu eichen, wurden die Zählrohre aus dem Paraffinblock herausgenommen und an Stelle der Substanz ein Po + Be-Präparat gebracht. Die γ-Strahlung wurde erst durch 4 cm Blei gefiltert, um die γ-Strahlen des Poloniums zu absorbieren. Wie oben gesagt, wurden die sekundären Elektronen in Blei sowie in Aluminium erzeugt, um zu bestimmen, ob sie eine verschiedene Absorbierbarkeit hatten. Man könnte z. B. denken, daß während bei einem leichten Element praktisch alle Elektronen Compton-Elektronen sind, bei einem schweren Element eine erhebliche Anzahl der Teilchen aus der Bildung von Paaren entstände. Da diese Teilchen ungefähr nur die Hälfte der Energie der Compton-Elektronen haben, sollte aus diesem Grunde die im Blei erzeugte β-Strahlung im Durchschnitt weicher sein als die im Aluminium entstandene. Das Experiment zeigte kein solches Verhalten; im Gegenteil war vielleicht bei der Cd + langsame Neutronen-γ-Strahlung ein kleiner Unterschied in der entgegengesetzten Richtung bemerkbar, während bei der Po + Be-γ-Strahlung gar kein Unterschied gefunden wurde.

Den Verlauf der Absorptionskurven geben die Fig. 2 und 3 wieder. Als Beispiel wurden hier die Kurven für die Po+Be-Strahlung (Eichkurve) und für die γ-Strahlen von Cadmium und Chlor gewählt. Die Energien wurden in folgender Weise geschätzt. Es wurden erst die Aluminiumdicken bestimmt, die nötig waren, um die Koinzidenzenzahl bei der Po+Be-γ-Strahlung auf die Hälfte bzw. auf ein Viertel zu reduzieren; die gefundenen

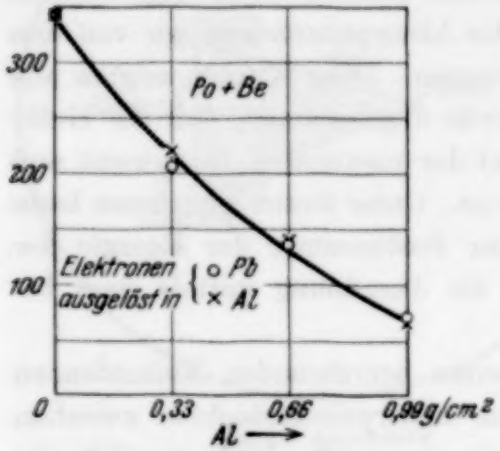


Fig. 2. Absorptionskurve der Po + Be-Strahlung.

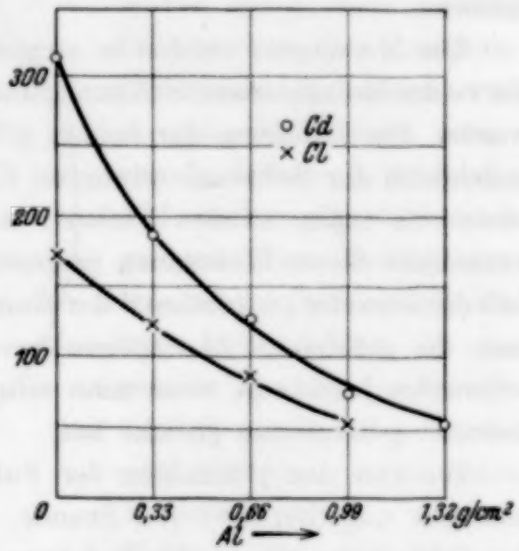


Fig. 3. Absorptionskurve der Cd- bzw. Cl-Strahlung.

Werte waren 0,50 bzw. 0,91 g/cm². Dann wurden die entsprechenden Werte für die betreffenden γ-Strahlen bestimmt. Die Energie der zu untersuchenden γ-Strahlen wurde dann entweder aus dem Verhältnis der Halbwertsdicken oder aus dem Verhältnis der Dicken für die Reduktion auf ein Viertel ermittelt. Wie die folgende Tabelle zeigt, weichen die beiden Werte im allgemeinen etwas voneinander ab, was vermutlich nicht auf einen verschiedenen Verlauf der Absorptionskurven, sondern nur auf die statistischen Fehler zurückzuführen ist (es wurden für jeden Punkt ein- bis zweitausend Koinzidenzen gemessen). Aus diesem Grunde kann man vielleicht als richtigeren Wert der Energie den Mittelwert der beiden ansehen.

Ursprung der γ-Strahlen	Elektronen erzeugt in	$^1/_2$ Dicke (a) g/cm²	$^1/_4$ Dicke (b) g/cm²	$h\nu \cdot 10^{-6}$ aus (a)	$h\nu \cdot 10^{-6}$ aus (b)
Po + Be	Pb	0,50	0,91	5,0	5,0
„	Al	0,50	0,91	5,0	5,0
Cl	Al	0,66	—	6,6	—
Co	Al	0,50	0,9	5,0	5
Y	Pb	0,40	0,75	4,0	4,1
Ag	Pb	0,36	0,75	3,6	4,1
Cd	Pb	0,45	0,96	4,5	5,3
„	Al	0,41	0,84	4,1	4,6
Ir	Pb	0,33	0,80	3,3	4,4
Hg	Al	0,53	0,91	5,3	5,0

3. Die oben angegebene Schätzung der Energie kann nur richtig sein unter der Annahme, daß die betreffende γ-Strahlung monochromatisch ist. Ist dies nicht der Fall, dann geben die obigen Messungen nur einen Mittelwert der vorhandenen Frequenzen; die Genauigkeit der Absorptionskurven ist bei weitem nicht ausreichend, um auf die Homogenität der γ-Strahlung schließen zu können; besonders, weil es sich um inhomogene Elektronen handelt, die in einer dicken Schicht erzeugt worden sind. Die Absorptionskurven wurden im allgemeinen bis zu Absorptionsdicken von 1,2 g/cm² aufgenommen; bei dieser Absorption war die Anzahl der übriggebliebenen Koinzidenzen schon so gering, daß eine weitere Fortsetzung nur mit langen und mühsamen Messungen möglich gewesen wäre. Bei Cd und Ag wurde die Kurve bis zu Absorptionsdicken von 1,5 g/cm² aufgenommen; die Anzahl der Koinzidenzen nahm immer stetig ab. Es scheint also, daß, wenn γ-Strahlen von sehr großer Energie (über $10 \cdot 10^6$ Volt) vorhanden sind, diese nicht den Hauptteil der γ-Strahlung bilden.

Diese Resultate scheinen schwer in Einklang gebracht werden zu können mit Beobachtungen, die kürzlich von Joliot und Kowarski[1]) beschrieben worden sind. Diese Verfasser bestrahlten Silber mit den Neutronen von Po+Be (vermutlich nicht mit wasserstoffhaltigen Substanzen verlangsamt) und beobachteten in der Wilson-Kammer Elektronenbahnen, deren Krümmung im Magnetfeld einer Energie zwischen 20 und 30 Millionen Volt entsprach. Aus unseren Versuchen folgt, daß diese harten Strahlen, wenn sie auch vorhanden sind, nicht den Hauptteil der bei der Absorption von langsamen Neutronen emittierten γ-Strahlung bilden. Im Falle von Joliot und Kowarski ist noch die kinetische Energie des einfallenden Neutrons hinzuzufügen, diese kann jedoch wahrscheinlich nicht mehr als etwa 6 Millionen Volt betragen und scheint unzureichend, um den Unterschied zu erklären.

Die hier gefundenen Energien der γ-Strahlen, welche beim Einfangen langsamer Neutronen durch Atomkerne ausgesandt werden, scheinen etwas kleiner zu sein, als man im Durchschnitt erwarten sollte. Da die Atomgewichte aufeinanderfolgender Isotope desselben Elementes im allgemeinen gleiche Massendefekte zeigen, muß die Anlagerung eines zusätzlichen Neutrons am Kern im Durchschnitt eine Energie von etwa 7 Millionen Volt in Freiheit setzen. Die in den untersuchten Fällen gefundenen Energien der γ-Strahlen sind etwas kleiner. Man könnte auch annehmen, daß die gesamte Energie auf mehrere γ-Quanten verteilt wird. Daß dies im allgemeinen der Fall sein sollte, ist jedoch unwahrscheinlich.

[1]) F. Joliot u. L. Kowarski, C. R. **200**, 824, 1935.

Über die L-Absorptionskanten des Protactiniums (91).

Von **V. Dolejšek** und **J. Marek** in Prag.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1935.)

Es werden die L-Absorptionskanten des Elements Pa gemessen mit einem von Prof. Hahn gewonnenen Präparat. Die L_{III}- und L_{II}-Kanten sind mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 X-E. und die L_I mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2 X-E. ermittelt. Der Charakter der L_I-Kante wird gegenüber der L_{II}- und L_{III}-Kanten viel diffuser gefunden. Die Werte der weiteren Niveaus des Pa sind aus den gemessenen L-Kanten berechnet.

Die Absorptionskanten des Elements Protactinium sind bisher nicht bekannt. Zu diesem Zwecke hat uns Prof. O. Hahn freundlichst einige Milligramme des reinen Elements Protactinium geliehen, welches zu gewinnen ihm aus den Rückständen der Joachimsthaler Pechblende gelungen ist.

Zur Messung der L-Absorptionskanten haben wir als Kristall Zinksulfit (ZnS) benutzt. Dadurch haben wir eine große Dispersion und scharfe Kanten erzielt, denn Sfalerit hat für kurze Wellen verhältnismäßig großes Reflexionsvermögen. Wir haben gefunden, daß die Absorptionskanten L_{II} und L_{III} den gleichen Charakter haben, das bedeutet, daß die Absorptionskante L_{II} ebenso scharf wie L_{III}, daß dagegen die Absorptionskante L_I bedeutend diffuser ist. Das gilt auch für die Aufnahmen, auf welchen die L_I-Absorptionskante sehr deutlich auftritt. Diesen Unterschied kann man gut in Fig. 1 und 2 sehen; auf der oberen Hälfte von Fig. 1 sind die Absorptionskanten L_I und L_{II}, auf der unteren die Absorptionskante L_{III} dargestellt. In Fig. 2 sind die L_I- und L_{II}-Absorptionskanten zwecks deutlicherer Wiedergabe auf das Dreifache vergrößert. Dieser Unterschied in dem Charakter der L-Kanten kann aber nicht nur dem Element Protactinium zugeschrieben werden, sondern muß als allgemein für die L-Kanten zutreffend angenommen werden. Daß hier der Unterschied zwischen den L_{II} und L_I so deutlich auftritt, ist der erzielten Dispersion zuzuschreiben, und auch vielleicht dem Verfahren, mit welchem die Absorptionsschirme zur Erzielung des gut definierten Absorptionsgrundes hergestellt wurden.

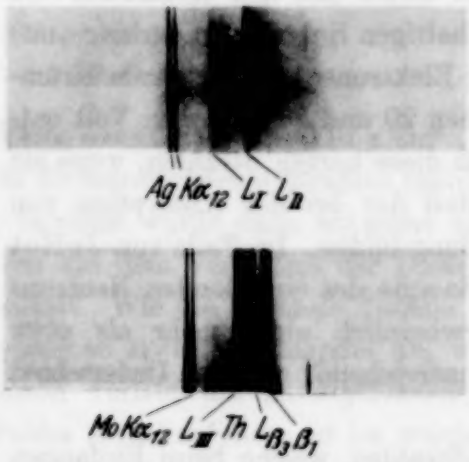


Fig. 1. Die L-Absorptionskanten des Protactiniums.

Darüber wird in einer Arbeit berichtet, in welcher die Messungen der L-Kanten der höheren Elemente gegeben werden. Hier ist es nur zur Beurteilung der erzielten Genauigkeit erwähnt.

Tabelle 1.

	Platte Nr.	Referenzlinie			λ (X-E.)	λ (X-E.) Mittelwert
		Linie	λ (X-E.)	Autor		
Pa L_{III}	1413	Mo $K\alpha_2$	712,105	Larson	739,23	739,4 ± 0,1
	1414	Th $L\beta_1$	763,56	Friman	739,47	
Pa L_{II}	1436	Ag $K\alpha_1$	558,28	Kellström	608,95	608,9 ± 0,1
	1437				608,74	
	1438	Rh $K\alpha_1$	612,02	Enger	608,95	
		Pd $K\alpha_1$	584,27	Kellström		
Pa L_I	1436	Ag $K\alpha_1$	558,28	Kellström	585,77	585,6 ± 0,2
	1437				585,36	

Als Referenzlinien haben wir möglichst die Linien der K-Serie, und zwar die Linien Ag $K\alpha$, Rh $K\alpha$, Pd $K\alpha$, Mo $K\alpha$ benutzt. Nur in einem einzigen Falle haben wir auch die $L\beta_1$-Linie des Th benutzt.

Die Ergebnisse und die Genauigkeit, welche erzielt wurden, zeigt die Tabelle 1. In der ersten Gruppe ist die betreffende L-Kante bezeichnet, in der zweiten Gruppe die Nummer der Aufnahme, weiter sind die Werte und die Bezeichnungen der betreffenden Referenzlinie und in der letzten Gruppe die Mitte der Messungen mit der erzielten Genauigkeit angegeben. Man sieht aus dem Vergleich der Resultate der einzelnen Aufnahmen, daß z. B. die Werte der L_{II}-Kante und der L_{III}-Kante in einzelnen Aufnahmen, obwohl sie gegen verschiedene Referenzlinien gemessen sind, nur um 0,2 X-E. differieren. Dagegen sind die Mittelwerte der L_I-Absorptionskante auf den einzelnen Aufnahmen um 0,4 X-E. verschieden, trotzdem die einzelnen Aufnahmen gegen dieselbe Referenzlinie gemessen wurden. Die Ursache der hier erzielten geringen Genauigkeit ist die früher erwähnte Unschärfe der L_I-Absorptionskante. Mikrophotometrisch kann man diesen Unterschied zwischen L_I und L_{II} nicht gut zeigen, weil unsere Aufnahmen verhältnismäßig große Schwärzung haben, so daß sie zum mikrophotometrischen Studium mit unserem Mikrophotometer wenig geeignet sind.

Fig. 2. Die L_I- und L_{II}-Absorptionskanten des Pa (25 mal vergrößert).

Tabelle 2. Pa (At. Nr. 91).

	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$		λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
L_{I}	585,6 ± 0,2	1556,2 ± 0,6	39,45	M_{V}	$L_{\mathrm{III}} - L\alpha_1$	256,3	15,91
L_{II}	608,9 ± 0,1	1496,7 ± 0,3	38,69	N_{I}		102,3	10,07
L_{III}	739,4 ± 0,1	1232,5 ± 0,2	35,11	N_{II}		92,5	9,6
M_{I} $L_{\mathrm{II}} - L\eta$		395,6	19,89	N_{III}		75,9	8,7
M_{I} $L_{\mathrm{III}} - Ll$				N_{IV}		55,9	7,5
M_{II}		370,1	19,24	N_{V}		52,2	7,2
M_{III}		309,2	17,58	O_{I}		22,3	4,7
M_{IV} $L_{\mathrm{II}} - L\beta_1$		266,2	16,32	$O_{\mathrm{II, III}}$		18,2	4,3
M_{IV} $L_{\mathrm{III}} - L\alpha_2$				$O_{\mathrm{IV, V}}$		7,5	2,7

Aus unseren Werten für die L-Absorptionskanten kann man mit Hilfe der Messungen der Emissionslinien Pa, welche Beuthe und von Grosse[1]) angegeben haben, die energetischen Werte der weiteren Niveaus des Elements Protactinium ausrechnen. Sie sind in der Tabelle 2 aufgeführt. In der ersten Spalte ist das betreffende Niveau, in der zweiten ist angegeben, aus welchem Niveau und welcher Linie das Niveau berechnet wurde. Diese Angabe war nur dann nötig, wenn mehrere Kombinationen möglich sind. So sind z. B. für die Berechnung M_{I} zwei Kombinationen möglich. Da die einzelnen Werte in der erzielten Genauigkeit übereinstimmen, ist ihr Mittelwert in der Tabelle in der dritten Spalte aufgeführt. Ebenso ist mit dem Werte des M_{IV}-Niveaus verfahren. Wenn man dagegen die Werte des M_{IV}-Niveaus aus der Kombination $L_{\mathrm{I}} - L\beta_{10}$ berechnet, bekommt man einen Wert, welcher um 1,5 ν/R von dem aus L_{II} und L_{III} berechneten differiert. Das ist ein Unterschied, welcher die angegebenen Fehlergrenzen (± 0,6 ± 0,2) übersteigt. Einen ebenso großen Unterschied 1,3 ν/R zeigt die Berechnung des M_{V}-Niveaus aus $L_{\mathrm{I}} - L\beta_9$ und $L_{\mathrm{III}} - L\alpha_1$. Wenn man aber zu der hier eingeführten Genauigkeit der L-Niveaus auch die erzielte Genauigkeit der Linien $L\beta_9$ und $L\beta_{10}$ berücksichtigt, sieht man, daß diese Unterschiede doch gerade an der möglichen Fehlergrenze liegen und daß man ohne weitere Prüfung keine sicheren Schlüsse daraus ziehen kann. Da es sich dabei um die Werte aus den weniger genau gemessenen Niveaus und Linien handelt, sind in diesem Falle die minder genauen Werte nicht in Betracht genommen.

Prag, Spektroskopisches Institut d. Karls-Universität, den 2. Aug. 1935.

[1]) H. Beuthe u. A. von Grosse, ZS. f. Phys. **61**, 170, 1930.

Über die Gültigkeit der Beckerschen Beziehung für die Anfangspermeabilität von stark gezogenem Nickeldraht.

Von **Gertrud Scharff** in München.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1935.)

Die Anfangssuszeptibilität von gespanntem Nickeldraht wird als Funktion der Temperatur untersucht. Es zeigt sich, daß die erhaltene Kurve bis in unmittelbare Nähe des Curie-Punktes der magnetoelastischen Theorie R. Beckers genügt.

Einen wichtigen Beitrag zur phänomenologischen Betrachtungsweise der ferromagnetischen Magnetisierungskurve liefert die Theorie von R. Becker[1]), welcher im Gegensatz zu Akulov[2]) seinen Berechnungen ein *verzerrtes* reguläres Gitter magnetischer Dipole zugrunde legte. Ein für die quantitative Berechnung günstiger Spezialfall[3]) wird durch Nickeldraht verwirklicht, welcher einer so großen, parallel zur Feldrichtung wirkenden elastischen „äußeren Verspannung" unterworfen ist, daß in diesem Fall die unbekannten „inneren Verspannungen" vernachlässigt werden dürfen. Der Grundgedanke der Rechnung war folgender: Die Bedingungen für die Richtungskosinus der molekularen Dipole *eines* Elementarbereiches bezüglich der Drahtachse sind aufzusuchen, für welche die Summe aus der Dipolenergie des Gitters und dem durch das äußere Feld hervorgerufenen Energiezuwachs zum Minimum wird. Die Konstanten der hieraus erhaltenen Energieterme stehen aber — auch dem Vorzeichen nach — zu den aus der Gitterstruktur des Nickels berechneten Größen in einem bisher ungeklärten Widerspruch, wenn die beobachtete Magnetisierung eingesetzt wird. Jedoch konnte Becker mit Hilfe desselben formalen Energieansatzes die longitudinale Sättigungsmagnetostriktion berechnen. So war es möglich, unter Hinzunahme der Erfahrungstatsache, daß Nickel bei kleinen Feldern keine Volumenmagnetostriktion erleidet[4]) und unter der hinreichend zutreffenden Annahme der Richtungsunabhängigkeit der Magnetostriktion, für Nickel durch Elimination der unbestimmten Konstanten die Magnetisierung für kleine Felder darzustellen durch:

$$J_0 = \frac{H \cdot J_\infty^2}{3 \lambda_k Z}; \tag{1}$$

---

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930. — [2]) N. Akulov nahm ein reguläres unverzerrtes Quadrupolgitter an. — [3]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 660, 1930; **71**, 553, 1931. — [4]) S. Kaya u. Y. Masiyama, Nature **120**, 949, 1927.

(wobei J das magnetische Moment pro ccm in Gauß, H das der Drahtachse parallele Magnetfeld in Ørsted, J_∞ die technische Sättigung bei der entsprechenden Temperatur, Z die Zugspannung in Richtung von H in dyn/cm^2 und λ_k die longitudinale Sättigungsmagnetostriktion bedeute).

Nickel liefert aus zwei Gründen besonders günstige Bedingungen für die quantitative Ableitung der Magnetisierungskurve aus den Beckerschen Grundvorstellungen:

1. Die Magnetostriktion ist negativ. Daraus folgt in Verbindung mit der einfachen, thermodynamisch herzuleitenden Beziehung:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial Z}\right)_{H=\text{const}} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_{Z=\text{const}}, \tag{2}$$

daß durch Zug die Magnetisierung von Nickel bei konstantem Feld verringert wird. Bei großer Zugspannung stellen sich also die Elementarbezirke senkrecht zur Drahtachse ein[1]). Infolgedessen erfolgt der Magnetisierungsvorgang nur durch die reversiblen Drehprozesse[2]). Die Magnetisierung ist dann eine eindeutige Funktion des Feldes.

2. Die Sättigungsmagnetostriktion von Nickeleinkristallen schwankt für die (100)-, (110)- und (111)-Achsen verhältnismäßig wenig[3]) um einen Mittelwert, so daß ohne allzu große Vernachlässigung in die Endformel dieser Mittelwert eingesetzt werden kann, während das Problem z. B. für Eisen dadurch so kompliziert wird, daß die Magnetostriktion für verschiedene Kristallrichtungen ein wechselndes Vorzeichen aufweist.

Kersten hat die Beckersche Relation (1) bei Zimmertemperatur experimentell geprüft und für genügend großen Zug gültig gefunden: der Zug, der hierzu erforderlich ist, wird um so größer, je stärker die „inneren Verspannungen" durch Recken oder Hartziehen des Drahtes sind. Der Wert $(J/H)\cdot Z = \varkappa_0 Z$ strebt aber für hinreichend große Zugspannungen in allen Fällen ungefähr dem gleichen Endwert zu. Da die inneren Verspannungen durch Glühen eines Drahtes herabgesetzt werden können, ist für weichgeglühtes Material der Gültigkeitsbereich von (1) am größten. Die Magnetostriktion bei Zimmertemperatur berechnet sich aus den gemessenen J—H-Kurven bei variablem Z mit $J_\infty = 480$ Gauß zu:

$$\lambda_k = (3{,}8 \pm 0{,}2)\cdot 10^{-5};$$

beobachtet ist

$$\lambda_k = 3{,}6 \text{ bis } 3{,}8\cdot 10^{-5}.$$

---

[1]) Das ist auch aus (1) zu ersehen, da für den Zug, bei welchem diese Beziehung Gültigkeit erhält, bei verschwindendem Feld $J = 0$ wird, d. h J_∞ steht auf der Feldrichtung senkrecht. — [2]) Diese Folgerung wurde durch Widerstandsmessungen einwandfrei bewiesen (Arbeiten von W. Gerlach, E. Englert). — [3]) Gemessen von Masiyama, siehe Müller-Pouillet **4**, 4, 787.

In den im folgenden zu beschreibenden Versuchen wird der Nachweis erbracht, daß auch bei *höherer* Temperatur

1. die Magnetisierungskurven bei größeren Zugspannungen linear verlaufen,

2. die Proportionalität der Anfangssuszeptibilität mit $1/Z$ erhalten bleibt und

3. das Produkt $3\varkappa_0 \cdot Z$ mit den experimentell ermittelten Werten von J_∞^2/λ_k übereinstimmt.

Apparatur und Meßanordnung. Das untersuchte Material bestand aus 0,8 mm dickem, reinstem Carbonylnickeldraht (Ni I) und 0,7 mm dickem

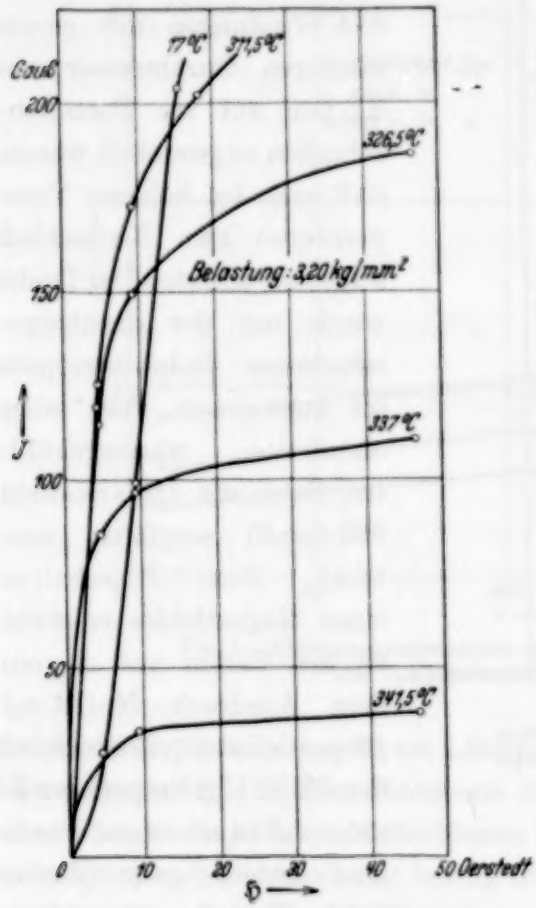


Fig. 1.

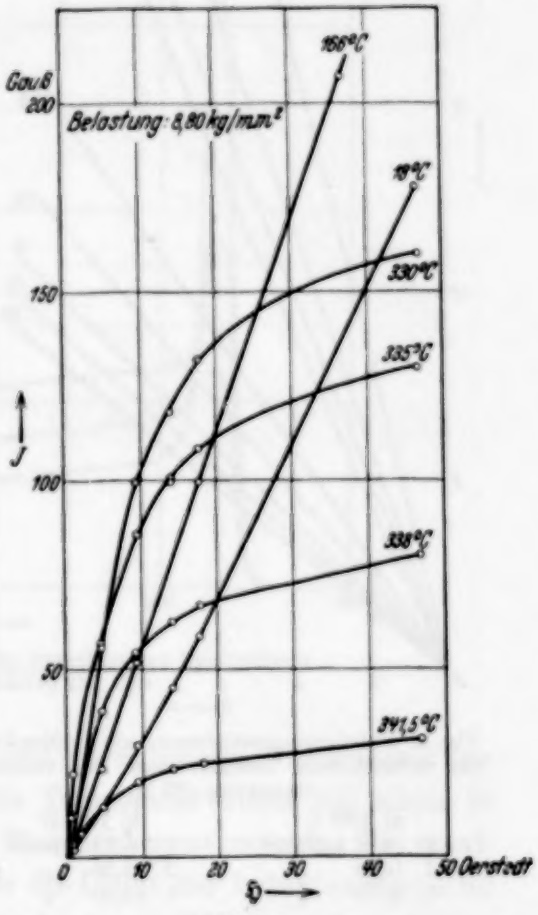


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Magnetisierungsisothermen eines bei schwächerer und stärkerer Spannung gespannten Nickeldrahts (Ni II).

Nickeldraht (Ni II), der einen Bearbeitungszusatz von etwa 0,6% Mn enthielt[1]). Beide Drahtsorten wurden vakuumgeglüht von der Vakuum-

[1]) Wir verwenden stets neben reinstem Nickel auch dieses Material, da es besonders gut reproduzierbare Eigenschaften hat.

schmelze Hanau geliefert[1]), nachträglich noch einmal im Vakuum auf etwa 900° C erhitzt und dann langsam abgekühlt, um innere Spannungen möglichst aufzuheben. Bei der Behandlung der Drähte mußten Biegungen, Knicke und inhomogene Spannungen vermieden werden.

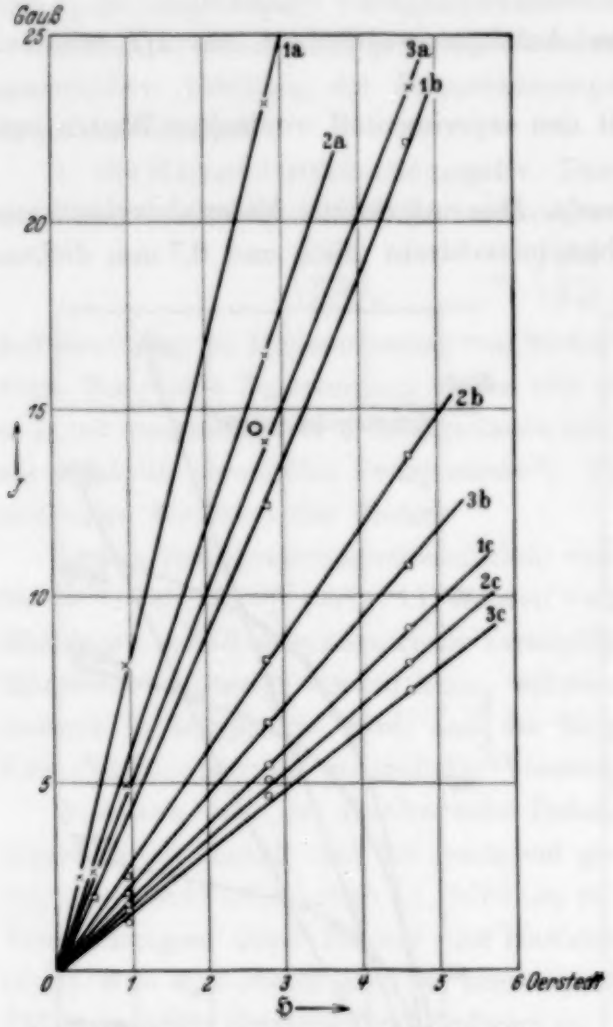


Fig. 3. Anfangsmagnetisierung als Feldfunktion für verschiedene Temperaturen bei variabler Spannung (Ni II).

a) 302° C		b) 102° C	
1	6,87 kg/mm²	1	6,23 kg/mm²
2	10,35 "	2	11,20 "
3	11,73 "	3	14,50 "

c) 17° C
1 14,79 kg/mm²
2 16,57 "
3 17,85 "

Die Magnetisierung der Drähte wurde mit der Induktionsmethode gemessen. Als Induktionsspule wurde eine zweilagige, 30 cm lange Spule S_1 verwendet, deren 884 Windungen mit einem mittleren Durchmesser von 2,5 mm auf ein Porzellanröhrchen so gewickelt waren, daß auch bei höheren Temperaturen kein Kurzschluß auftreten konnte. Der Draht wurde mit der darübergeschobenen Induktionsspule im homogenen Feld eines eisenfreien, wassergekühlten Solenoids (Maximalfeld 930 Gauß) sorgfältig zentriert. Beim Einschalten eines Magnetfeldes entsteht an den Enden von S_1 ein dem Ausdruck $H + 4\pi J$ proportionales Zeitintegral der EMK. Um Proportionalität mit J zu erreichen, wurde eine zweite ganz gleiche Spule S_2 neben S_1 gelegt, die der Spule S_1 entgegengesetzt geschaltet war. Die Kompensation des Feldes war fast vollkommen. Die Galvanometerausschläge wurden geeicht mittels einer Normalinduktivität, deren Sekundärspule in Serie mit den beiden Induktionsspulen im Galvanometerkreis lag. Auf diese

[1]) Herrn Dr. W. Rohn sind wir erneut für seine Hilfe zu Dank verpflichtet.

Weise wird die Widerstandsänderung von $S_1 + S_2$ infolge der Temperaturänderung automatisch mitberücksichtigt.

Die Temperaturmessung erfolgte durch Kompensation der Thermokraft eines Silberkonstantanelementes, das an die Mitte des Nickeldrahtes punktförmig hart angelötet war. Die Thermoelementdrähte wurden durch eine kleine Öffnung aus der Induktionsspule S_1 herausgeführt.

Zur Herstellung höherer Temperaturen wurde ein elektrischer Ofen verwendet, der aus einem bifilar mit Chromnickelband bewickelten, dick-

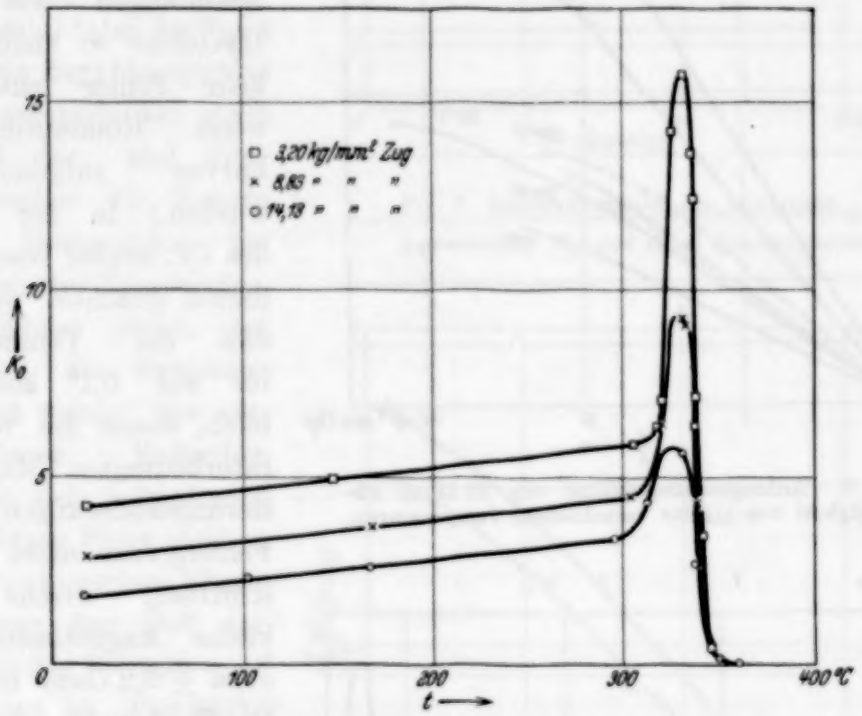


Fig. 4. Anfangssuszeptibilität für verschiedene Spannungen als Temperaturfunktion (Ni II).

wandigen Kupferrohr von 70 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 13 mm bestand. Die Raumkonstanz der Temperatur wurde mit einem in einer dünnen Kapillare verschiebbaren Thermoelement geprüft. Die maximale Temperaturschwankung betrug für die Länge der Induktionsspule im ungünstigsten Fall 1^0. Alle Messungen erfolgten im Vakuum, da auf diese Weise genügende zeitliche Temperaturkonstanz gewährleistet war — die größten Schwankungen während ein- bis eineinhalbstündiger Messungen betrugen etwa $0{,}2^0$ — und die Drähte vor Oxydation geschützt waren.

Die Spannvorrichtung bestand aus einer geeichten Feder, deren Vierkantführung torsionsfreie Spannung ermöglichte. Ein Metallschliff erlaubte eine Veränderung der Spannung bei evakuiertem Rohr.

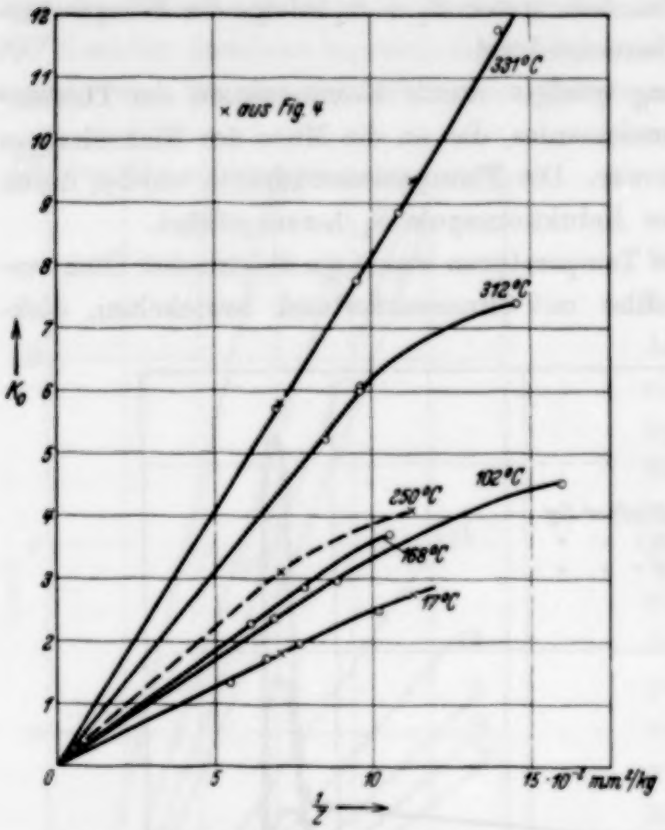


Fig. 5. Anfangssuszeptibilität von Ni II in Abhängigkeit von $1/Z$ für verschiedene Temperaturen.

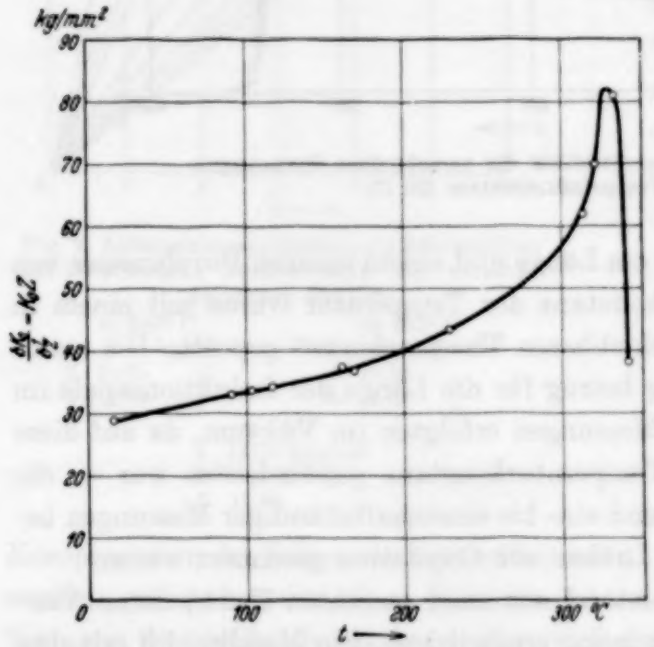


Fig. 6. Neigungsabhängigkeit der $\varkappa_0 - 1/Z$-Geraden von der Temperatur.

Verlauf der Messungen. Ergebnisse. Zunächst wurden Magnetisierungskurven für verschiedene Temperaturen bis über den Curie-Punkt (CP.) bei konstanter Spannung aufgenommen. (Bei höheren Spannungen war die Hysterese so klein, daß kein Fehler entstand, wenn Kommutierungskurven aufgenommen wurden.) In der Nähe des CP. mußte besonders darauf geachtet werden, daß die Temperatur bis auf $0{,}1^0$ konstant blieb, damit die temperaturbedingten Magnetisierungsänderungen die Fehlergrenze nicht überschritten, welche für kleine Magnetisierungen etwa $\pm$ 0,2 Gauß betrug. Die Fig. 1 und 2 geben zunächst eine Anschauung von den Magnetisierungskurven. Man sieht die bekannten Überschneidungen, welche durch die Zunahme der Anfangssuszeptibilität mit steigender Temperatur gegeben sind, sowie beim Vergleich von Fig. 1 und 2 den viel flacheren Anstieg bei höheren Spannungen. Diese

Kurvenscharen sind — wegen der Überlagerung von Umklapp- und Drehprozessen in unbekanntem Verhältnis — analytisch nicht erfaßbar. Aus Fig. 3 geht anschaulich hervor, daß höhere Spannungen für alle Temperaturen einen linearen Verlauf der Magnetisierungskurve bei kleinen Feldern erzeugen.

Aus Fig. 1 und 2 leiten sich die Anfangssuszeptibilitäten der Fig. 4 ab. Die Zugabhängigkeit der Suszeptibilität stellt Fig. 5 dar, und zwar entsprechen die Kreuze den Messungen, bei welchen die Temperatur, die Kreise jenen, bei welchen die Spannung variiert wurde. Die verschiedenen Meßreihen ordnen sich befriedigend ein. Diese Figur stellt in der Beckerschen Klassifizierung den Fall dar, in dem das Produkt $\varkappa_0 \cdot Z$ konstant ist. Für 331° C sind die Meßpunkte wegen des Kurvenverlaufs der Anfangssuszeptibilität (Maxima in Fig. 4) besonders sicher; die Konstanz von $\varkappa_0 \cdot Z$ bleibt bis zu kleinen Zügen bei dieser Temperatur erhalten[1]). Fig. 6 zeigt den Ver-

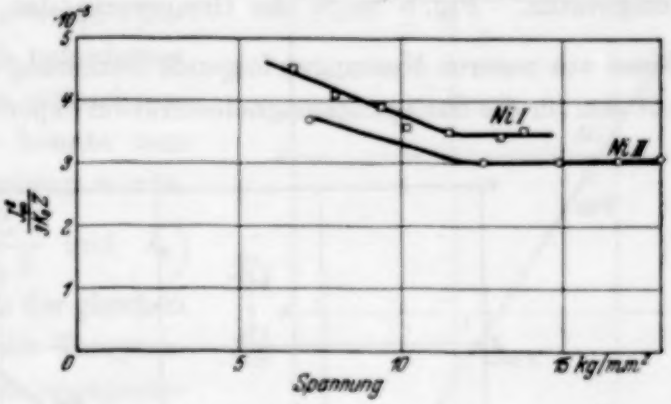


Fig. 7. Zugabhängigkeit des Ausdrucks $\frac{J_\infty^2}{3\,\varkappa_0\,Z}$, gemessen an Ni I und II bei Zimmertemperatur.

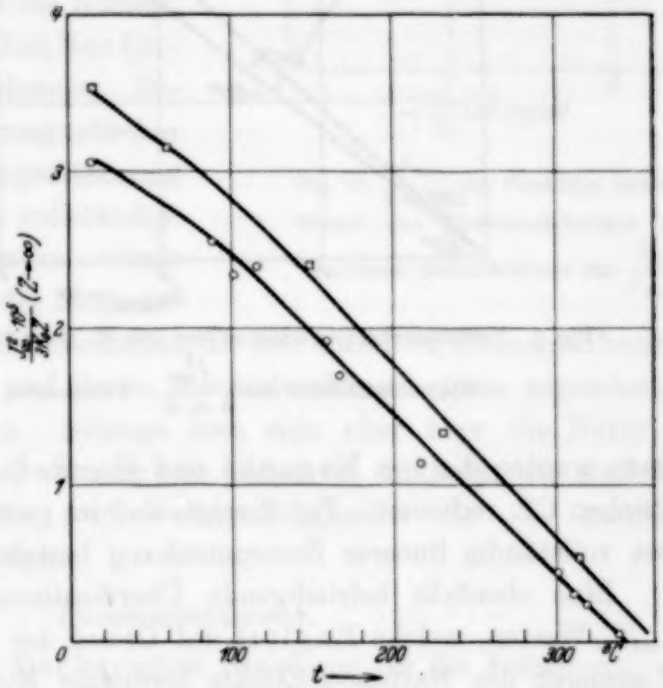


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit von $\frac{J_\infty^2}{3\,\varkappa_0\,Z}$ für hohe Belastungen. ○ Ni I; □ Ni II.

[1]) Es ist zu vermuten, daß zwischen den inneren Verspannungen und der spontanen Magnetisierung ein Zusammenhang in dem Sinne besteht, daß bei der im Curiepunktsgebiet plötzlich einsetzenden Unordnung in den Elementarbezirken auch die inneren Verspannungen stark verringert werden.

lauf des Produktes $\varkappa_0 \cdot Z$ als Funktion der Temperatur. Fig. 7 bringt die Absolutwerte von $\frac{J_\infty^2}{3\varkappa_0 Z}$ für die beiden Nickelsorten bei Zimmertemperatur. Fig. 8 zeigt die Grenzwerte des Ausdruckes $\left.\frac{J_\infty^2}{3\varkappa_0 Z}\right|_{Z\to\infty}$: Diese aus unseren Messungen folgende Beziehung muß nun verglichen werden mit den für die Sättigungsmagnetostriktion experimentell erhaltenen Werten.

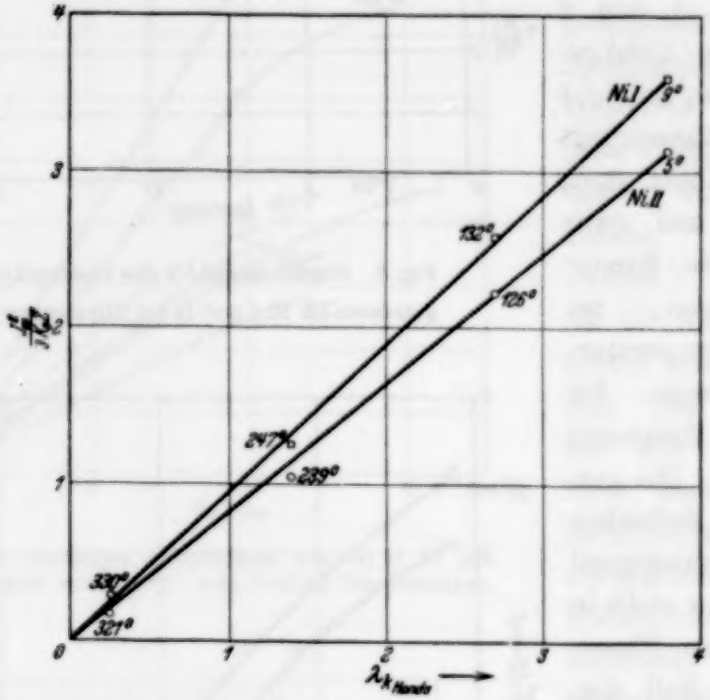


Fig. 9. Zusammenhang zwischen der von K. Honda gemessenen Sättigungs-Magnetostriktion und $\frac{J_\infty^2}{3\varkappa_0 Z}$. Temperatur als Parameter.

Dazu wurden die von Nagaoka und Honda[1]) erhaltenen Werte auf den gleichen CP. reduziert. Fig. 9 zeigt, daß im ganzen Temperaturbereich ein fast vollständig linearer Zusammenhang besteht.

Eine ebenfalls befriedigende Übereinstimmung ergab sich mit den J_∞/λ_k-Werten, welche Englert auf Grund der Beckerschen Theorie aus Messungen des Matteucci-Effekts tordierter Nickeldrähte kombiniert mit Magnetisierungsmessungen berechnet hat [Fig. 10, siehe folgende Arbeit[2])].

Diskussion. Zweifellos ist die zahlenmäßige Übereinstimmung, die Becker bei Zimmertemperatur zwischen den Größen $\frac{J_\infty^2}{3\varkappa_0 Z}$ und λ_k

[1]) H. Nagaoka u. K. Honda, Phil. Mag. (5) **46**, 261, 1898; **49**, 329, 1899; (6) **4**, 45, 1902. — [2]) E. Englert, ZS. f. Phys. **97**, 83, 1935.

gefunden hatte, für den Wahrheitsgehalt der Beckerschen Hypothese weitgehend beweiskräftig. Andererseits ließ aber die formalistische Art, wie der ursprüngliche Energieansatz modifiziert werden mußte, eine weitere Bestätigung des theoretisch geforderten J-λ_k-Zusammenhangs als wünschenswert erscheinen. Diese konnte nun erbracht werden, indem gezeigt wurde, daß beide Größen $\left(\frac{J_\infty^2}{3\varkappa_0 Z}\right.$ und $\left.\lambda_k\right)$ sich mit der Temperatur in der gleichen Weise verändern. Da die Temperaturfunktion der Sättigungsmagnetostriktion eine gänzlich andere Form hat als die Anfangssuszeptibilität, die Sättigungsmagnetisierung und die übrigen magnetischen Größen des Nickels, muß also ein ursächlicher, dem Beckerschen Modell entsprechender Zusammenhang zwischen magnetischer Längenänderung und Magnetisierung als erwiesen gelten. Eine vollständige Theorie der Ferromagnetica würde allerdings die Ableitung der Magnetostriktion selbst aus den Eigenschaften, die den einzelnen Elementarbezirken bzw. den Gitteratomen und deren Wechselwirkungskräften zugeschrieben werden dürfen, erfordern. Solange man sich aber über die Natur der „elastischen Kräfte" noch so sehr wie bisher im unklaren ist, muß man sich mit dem Auffinden von Gesetzmäßigkeiten für die magnetoelastischen Größen begnügen.

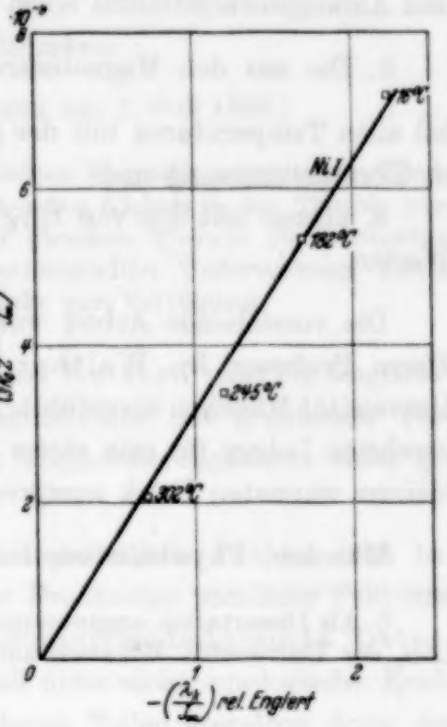


Fig. 10. $\frac{J_\infty}{3\varkappa_0 Z}$ als Funktion der auf Grund des Matteucci-Effekts erhaltenen Relativ-Werte für $\frac{\lambda_k}{J_\infty}$.

Zusammenfassung.

Die Anwendung der Beckerschen Beziehung für die Anfangsmagnetisierung von stark gespanntem Nickeldraht

$$\varkappa_0 = \frac{J_0}{H} = \frac{J_\infty^2}{3\lambda_k Z}$$

wird auf ihre Gültigkeit für höhere Temperaturen geprüft. Bis in die Nähe des Curie-Punktes wird

1. Linearität der Magnetisierungskurven erhalten,

2. die Magnetisierung bei konstantem Feld nach Anlegen äußerer Zugspannungen durchweg verringert, und zwar erreicht das Produkt aus Zug und Anfangssuszeptibilität einen konstanten Endwert.

3. Die aus den Magnetisierungsmessungen folgende Größe $\frac{J_\infty^2}{3\varkappa_0 Z}$ ist bei allen Temperaturen mit der gemessenen Sättigungsmagnetostriktion λ_k in Übereinstimmung und

4. ebenso mit den von Englert aus dem Matteucci-Effekt errechneten Werten.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Walther Gerlach im Physikalischen Institut der Universität München ausgeführt[1]). Ich möchte auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer für sein stetes Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen wärmsten Dank aussprechen.

München, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1935.

[1]) Als Dissertation angenommen von der philosophischen Fakultät, II. Sektion, der Universität München am 19. Juni 1935.

Der negative Matteucci-Effekt.

Von **E. Englert** in München.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1935.)

Die Förderung des Verständnisses der technischen Magnetisierungskurve durch die Behandlung des unter Zug und Druck stehenden Nickels in der Theroie von R. Becker veranlaßt die Durchführung der gleichen Theorie für tordierten Draht. Als besondere Hilfsmittel zur experimentellen Untersuchung dieses Falles steht der Matteucci-Effekt zur Verfügung.

In ihrer zweiten Arbeit leiten Becker und Kersten[1]) aus der Magnetostriktion die Dipolenergie eines Ferromagnetikums mit gegebenen Verzerrungen A_{ik} ab; hiermit können sie die Magnetisierungskurve eines gespannten Nickeldrahtes deuten.

An den Enden eines *tordierten* ferromagnetischen Drahtes tritt bei Änderung der Magnetisierung durch ein der Drahtachse paralleles Feld eine elektromotorische Kraft auf, die von Matteucci[2]) entdeckt wurde. Ostermann und von Schmoller[3]) fanden, daß diese elektromotorische Kraft aus zwei Teilen besteht, die auf verschiedenen Teilen desselben Astes der Magnetisierungskurve verschiedenes Vorzeichen haben; dem steilen Teil der Magnetisierungskurve, d. h. den Barkhausen-Sprüngen, kommt das eine, dem flachen Teil, d. h. den Drehprozessen, das andere Vorzeichen zu. Sie nennen die neu gefundene elektromotorische Kraft, die infolge der Drehprozesse auftritt, den „negativen" Matteucci-Effekt.

Die Deutung des „positiven" bzw. „negativen" Matteucci-Effektes ist folgende[4]): Wird ein Nickeldraht tordiert, so stellen sich die Magnetisierungsvektoren schraubenförmig unter 45^0 zur Drahtachse normal zur verlängerten Diagonale eines Volumenelementes ein: verbindet man die Enden des Drahtes mit einem Galvanometer, so fließt bei der Remanenz infolge der zirkularen Magnetisierung ein Induktionsfluß B durch die Drahtschleife. Wird der Draht ummagnetisiert, so ändert zunächst dieser Induktionsfluß B durch einen Umklapprozeß sein Vorzeichen; dabei entsteht ein Stromstoß durch das Galvanometer: der früher allein bekannte „positive" Matteucci-Effekt. Wird der Draht dann stufenweise zur Sättigung magnetisiert, so ver-

[1]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 660, 1930. — [2]) C. Matteucci, Ann. chim. phys. **53**, 385, 1858. — [3]) H. Ostermann u. F. von Schmoller, ZS. f. Phys. **78**, 690, 1932; F. von Schmoller, ebenda **93**, 35, 1935; Münchener Diss. 1934. — [4]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **78**, 697, 1932.

schwindet der zirkulare Induktionsfluß B, was zu weiteren ballistischen Ausschlägen des Galvanometers führt: der „negative" Matteucci-Effekt.

Der negative Matteucci-Effekt zusammen mit der Magnetisierungskurve eines tordierten ferromagnetischen Drahtes ergibt bei jedem äußeren Felde H die genaue Lage der Magnetisierungsvektoren.

Es wird nun versucht, die Beckersche Theorie auch auf einen tordierten Draht anzuwenden und damit die quantitative Auswertung des negativen Matteucci-Effektes zu erhalten.

1. Theoretischer Teil:

a) Anwendung der Beckerschen Theorie auf tordierte Drähte. Die Dipolenergie eines Nickeldrahtes mit den Verzerrungen A_{ik} ist gegeben[1]) durch

$$U_{dip} = -\lambda_k G[A_{11} + A_{22} + A_{33} - 3(A_{11}\alpha^2 + A_{22}\beta^2 + A_{33}\gamma^2 + 2A_{12}\alpha\beta + \cdots)], \quad (1)$$

dabei ist λ_k der absolute Betrag der Sättigungsmagnetostriktion (bei Zimmertemperatur ist $\lambda_k \sim 4 \cdot 10^{-5}$) und G der Schubmodul ($\sim 0{,}78 \cdot 10^{12}$ dyn/cm^2); α, β, γ sind die Richtungskosinusse des Magnetisierungsvektors; der Draht soll nun parallel zur Z-Achse tordiert werden; dann ist

$$\left.\begin{aligned} A_{12} &= A_{11} = A_{22} = A_{33} = 0, \\ 2A_{23} &= \frac{\omega x}{l}; \quad 2A_{13} = -\frac{\omega y}{l}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

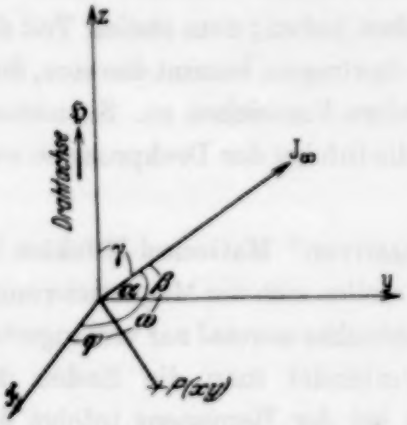


Fig. 1. Koordinatensystem zur theoretischen Ableitung.

ω ist der Winkel, um den das Drahtstück von der Länge l tordiert wurde und x, y irgendein Punkt des Drahtes (Fig. 1). Hiermit ergibt sich

$$U_{dip} = \frac{3\lambda_K G \cdot \omega}{l}\gamma(x\beta - y\alpha); \quad (3)$$

parallel zur Z-Achse (Richtung von l) soll das Magnetfeld H wirken, so daß

$$\cos(JH) = \gamma.$$

Die Gesamtenergie ist somit

$$U = \frac{3\lambda_K G\omega}{l}\gamma(x\beta - y\alpha) - HJ_\infty\gamma. \quad (4)$$

[1]) Siehe R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 663, 1930.

Führt man nun für den Punkt x, y Polarkoordinaten ein, so ist $x = r\cos\varphi$; $y = r\sin\varphi$; ebenso ersetzen wir α, β durch den Winkel φ_1, den die (HJ_∞)-Ebene mit der y-Richtung bildet; damit wird

$$\alpha = \sqrt{1-\gamma^2}\cdot\cos\varphi_1; \quad \beta = \sqrt{1-\gamma^2}\cdot\sin\varphi_1$$

und

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{3\lambda_K G\omega r}{l}\gamma\sqrt{1-\gamma^2}\sin(\varphi_1-\varphi) - HJ_\infty\gamma \\ &= a\gamma\sqrt{1-\gamma^2}\sin(\varphi_1-\varphi) - HJ_\infty\gamma. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Wir suchen nun für ein gegebenes r und φ die Winkel γ und φ_1 als Funktion von H so zu bestimmen, daß die Energie U ein Minimum wird; es ist

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial\varphi_1}\right)_\gamma &= a\gamma\sqrt{1-\gamma^2}\cos\varphi_1-\varphi) = 0, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial\gamma}\right)_{\varphi_1} &= a\sin(\varphi_1-\varphi)\frac{1-2\gamma^2}{\sqrt{1-\gamma^2}} - HJ_\infty = 0; \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

die vollständige Ausführung der Minimumaufgabe ergibt folgendes: es muß bei jedem Feld H sein

$$\cos(\varphi_1-\varphi) = 0,$$

$$\text{d. h.} \quad (\varphi_1-\varphi) = \pm\frac{\pi}{2}, \quad \text{wenn } \gamma \lesseqgtr 0 \text{ und } a > 0,$$

was bei Nickel der Fall ist; betrachten wir nur den Fall, wo $\gamma > 0$ ist, d. h. wo der Magnetisierungsvektor mit der $+Z$-Achse einen Winkel $< 90^0$ einschließt, so erhält man aus (6) die Beziehung

$$HJ_\infty\sin\vartheta = a\sin 2(45^0-\vartheta), \tag{6a}$$

wobei $\gamma = \cos\vartheta$ gesetzt wird.

Diese Gleichgewichtslage ist aber nur stabil für $\vartheta < \pi/2$; für $\vartheta = \pi/2$ wird sie labil.

Gleichung (6a) stellt die Beziehung dar zwischen einem gegebenen Drehmoment $(HJ_\infty\sin\vartheta)$ und der zugehörigen Einstellung ϑ des Magnetisierungsvektors für die Elementarbereiche, die im Abstand r von der Z-Achse liegen; für $H = 0$ ist $\vartheta = \pi/4$, d. h. im Felde 0 stellen sich die Elementarbereiche unter einem Winkel von 45^0 zur Z-Achse, normal zum Radiusvektor r ein (da $\varphi_1 = \varphi - \pi/2$ ist).

Mit Hilfe des negativen Matteucci-Effektes und der Magnetisierungskurve kann man den Winkel $(45^0 - \vartheta)$ und damit ϑ berechnen und die Beziehung (6a) nachprüfen.

b) Bestimmung von ϑ aus der Magnetisierung und dem negativen Matteucci-Effekt. Der Winkel $\varphi_0 (= \pi/4)$, den die Magnetisierungsvektoren ohne äußeres Feld einnehmen, läßt sich aus dem *positiven* Matteucci-Effekt und dem Magnetisierungssprung ermitteln[1]); legt man nun ein weiter wachsendes Feld H an, so läßt sich ΔJ_l aus der Zunahme der Magnetisierung und ΔJ_c mit Hilfe des negativen Matteucci-Effektes messen (s. Fig. 2); vorausgesetzt wird, daß beim Feld $H = 0$ alle Elementarbereiche unter dem Winkel $\varphi_0 = \pi/4$ zur Z-Achse standen, die Remanenz also

$$J_r = J_\infty \cos \varphi_0 = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\, J_\infty$$

war. Dann ist aber

$$A\,B = \sqrt{\Delta J_l^2 + \Delta J_c^2},$$

und damit

$$\sin \frac{45^0 - \vartheta}{2} = \frac{\sqrt{\Delta J_l^2 + \Delta J_c^2}}{2\,J_\infty}.$$

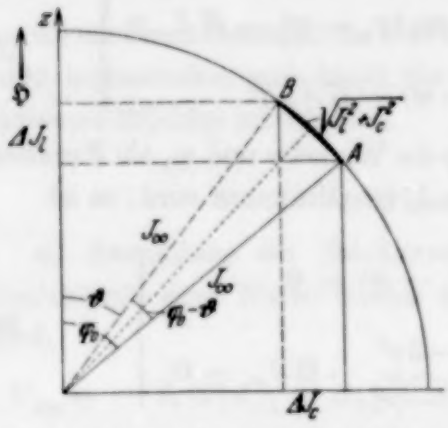


Fig. 2. Zusammenhang von Magnetisierungsänderung und negativem Matteucci-Effekt.

Für eine Änderung der Magnetisierung um den Betrag ΔJ_l fließt eine Elektrizitätsmenge q_l durch das ballistische Gavanometer, welche sich aus der Zahl n der Windungen der um den Draht gelegten Induktionsspule und dem Gesamtwiderstand W des Galvanometerkreises berechnet zu

$$\Delta J_l = q_l \frac{W}{4\,\pi^2\, R^2\, n}.$$

Der negative Matteucci-Effekt liefert die Elektrizitätsmenge q_c, welche sich aus der Änderung der zirkularen Magnetisierung ΔJ_c ergibt[2]) zu

$$\Delta J_c = q_c \frac{(3\,W_i + W_a)}{4\,\pi\, l\, R},$$

wobei R den Radius, W_i den Widerstand, l die Länge der Probe zwischen den Galvanometerableitungen bedeuten und W_a den äußeren Widerstand im Galvanometerkreis.

Nimmt man für die Messung beider Größen dasselbe ballistische Galvanometer und macht $W = W_i + W_a$, so wird, wenn A_l und A_c die entsprechenden Galvanometerausschläge sind

$$\sin \frac{45^0 - \vartheta}{2} = \frac{\sqrt{A_l^2 + (\beta\, A_c)^2}}{2\,A_{l\infty}},$$

[1]) Siehe H. Ostermann u. F. von Schmoller, ZS. f. Phys. **78**, 695, 1932. — [2]) Siehe H. Ostermann u. F. v. Schindler, l. c.

wobei

$$\beta = \frac{3\pi R n}{l}$$

ist; damit sind die Voraussetzungen gegeben, um die Beziehung (6a) experimentell nachzuprüfen.

2. *Experimenteller Teil.*

a) Meßanordnung (s. Fig. 3): Die untersuchten Drähte waren aus Nickel ($d = 0{,}41$ mm) und aus 92% Fe, 8% Ni ($d = 0{,}38$ mm).

Der Draht war in einem halbaufgeschlitzten Kupferrohr C, durch die Glimmerscheiben D isoliert gegen C, tordiert mit den Schrauben F festgehalten; die Drillung betrug auf eine Länge von 70 cm etwa $2\pi \cdot 4{,}5$;

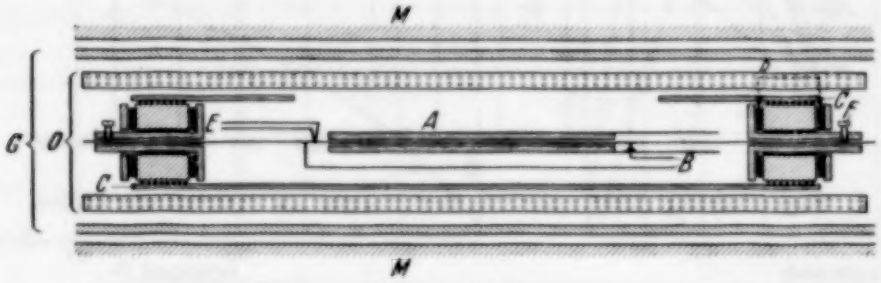


Fig. 3. Versuchsanordnung.

die Spule A ergab die Magnetisierung. Nach der Torsion des Drahtes wurden die zwei Drähte B zur Abnahme der EMK des Matteucci-Effektes festgeklemmt. Das Rohr C lag in einem Ofen O im Vakuum; die Temperatur wurde mit dem Thermoelement E gemessen; die ganze Apparatur lag in der wassergekühlten Magnetisierungsspule M. Das Magnetfeld H ergab sich aus der Windungszahl pro Ampere zu 71,1 Gauß. Der Ausschlag, den das Feld H lieferte, war durch eine Gegenspule kompensiert, so daß das ballistische Galvanometer direkt die Größe $4\pi J \cdot q$ (q = Querschnitt des Drahtes) anzeigte. Zur Messung der ballistischen Ausschläge wurde sowohl bei der Magnetisierung wie beim Matteucci-Effekt dasselbe Galvanometer benutzt; außerdem wurde bei jeder Temperatur streng darauf geachtet, daß der

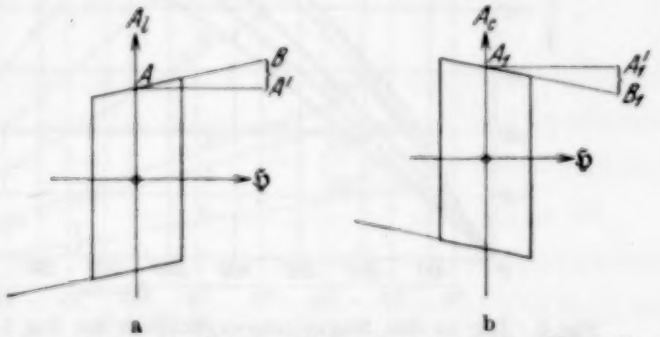


Fig. 4. Schematische Darstellung der reversiblen Magnetisierungsänderung (a) und des Matteucci-Effektes (b).

Widerstand in beiden Kreisen derselbe war. Zuerst wurde die ganze Hystereseschleife stufenweise aufgenommen. Es ergab sich aber, daß der Kurvenzweig AB (Fig. 4a) innerhalb der Meßgenauigkeit reversibel war,

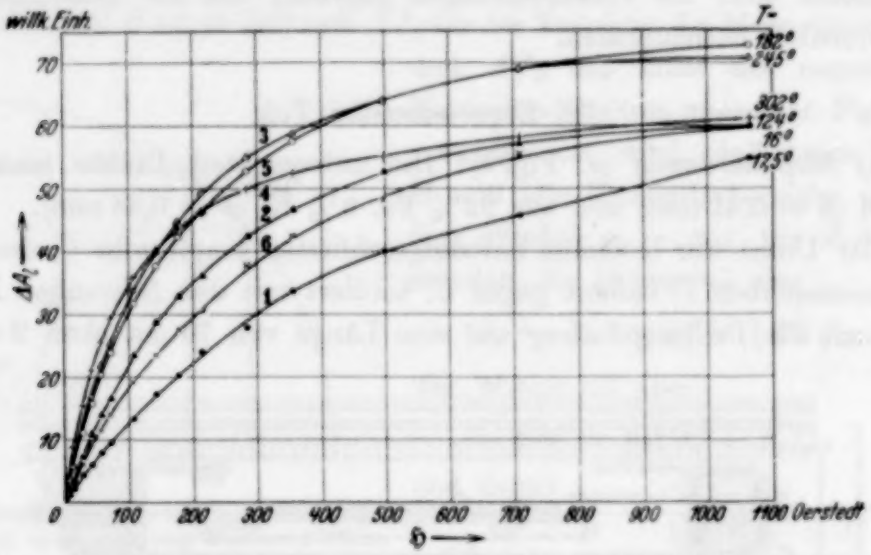


Fig. 5. Magnetisierung durch reversible Drehprozesse als Funktion des Feldes.

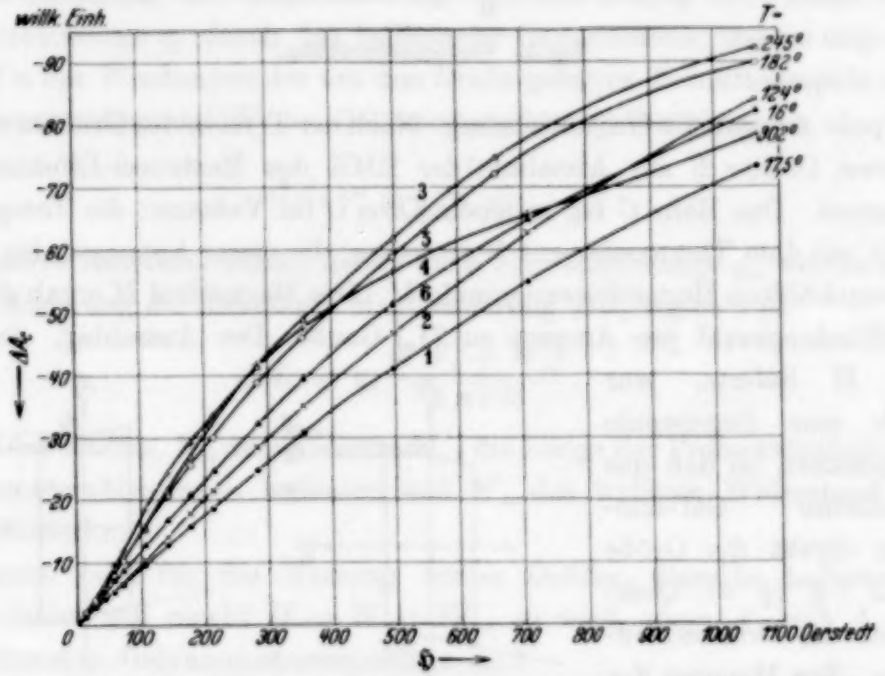


Fig. 6. Der zu den Magnetisierungskurven der Fig. 5 gehörige Matteucci-Effekt.

so daß die Größe $A'B = \Delta A_i$, ebenso wie die entsprechende Größe $A_1'B_1$ (Fig. 4b) beim Matteucci-Effekt, durch Ein- bzw. Ausschalten des Magnetfeldes H gemessen werden konnte.

Der Ausgangswinkel φ_0 schwankte, wie sich aus dem Magnetisierungssprung und dem positiven Matteucci-Effekt ergab, zwischen 42 und 48°.

Fig. 7. Änderung der Koerzitivkraft mit der Temperatur.

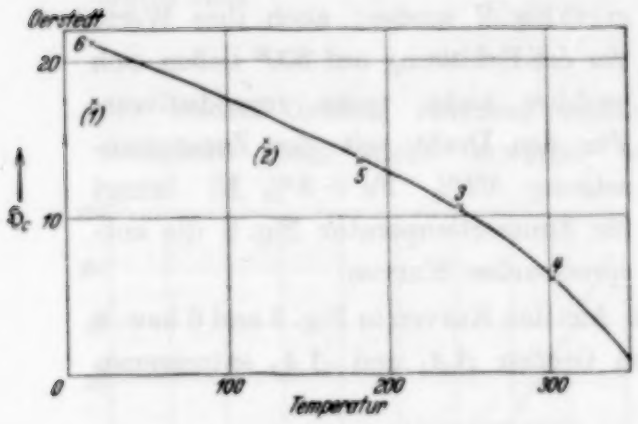


Fig. 7.

Fig. 8. Magnetisierung (1) und Matteucci-Effekt (2) für die Legierung 92% Fe + 8% Ni.

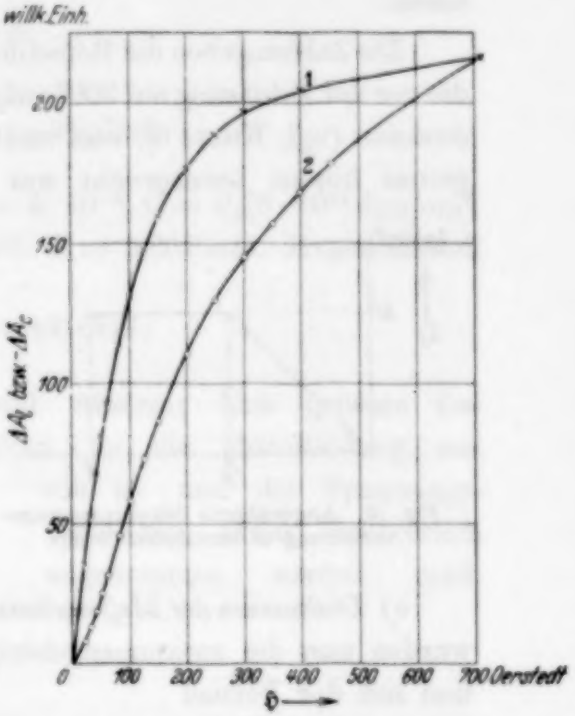


Fig. 8.

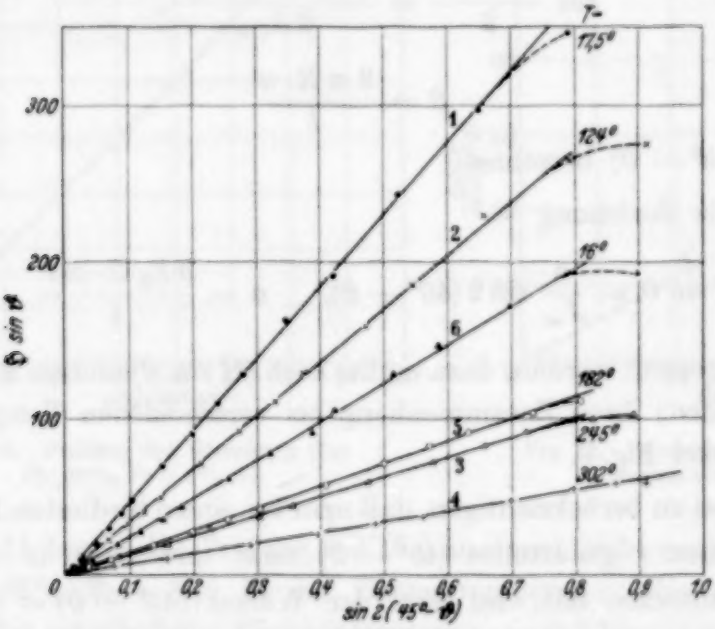


Fig. 9. Prüfung von Gleichung (6a) für Ni.

b) Meßergebnisse. Für Nickel zeigt Fig. 5 die allein durch reversible Drehprozesse gelieferte Magnetisierung ΔA_l (= $A'B$ in Fig. 4a) und

Fig. 6 den dazu gehörigen negativen Matteucci-Effekt ΔA_e ($= A_1' B_1$ in Fig. 4b) in Abhängigkeit vom Magnetfeld H bei verschiedenen Temperaturen.

Die Zahlen geben die Reihenfolge der Messungen an; die Kurven 1 und 2, die vor der Erhitzung auf 300° aufgenommen wurden, ließen sich nicht reproduzieren (vgl. Kurve 6), was verständlich ist, da der Draht über die Fließgrenze hinaus beansprucht war (theoretische Schubspannungen in der Randzone 60 kg/mm²). Die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft H gibt Fig. 7 wieder; auch ihre Werte vor der Erhitzung auf 300° ließen sich nachher nicht mehr reproduzieren. Für den Draht mit der Zusammensetzung 92% Fe + 8% Ni bringt für Zimmertemperatur Fig. 8 die entsprechenden Kurven.

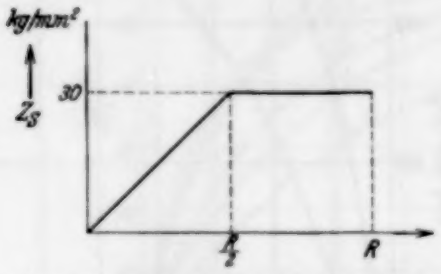


Fig. 10. Angenäherte Schubspannungsverteilung in tordiertem Draht.

c) Diskussion der Meßergebnisse. Aus den Kurven in Fig. 5 und 6 bzw. 8 wurden nun die zusammengehörigen Größen ΔA_l und ΔA_e entnommen und mit der Formel

$$\sin \frac{45^0 - \vartheta}{2} = \frac{\sqrt{A_l^2 + (\beta A_e)^2}}{2 A_{l\infty}},$$

$$\beta = \frac{3 \pi R \cdot n}{l}$$

der Winkel $(45^0 - \vartheta)$ berechnet.

Es soll die Beziehung

$$H \sin \vartheta = \frac{a}{J_\infty} \sin 2 (45^0 - \vartheta), \qquad a = \frac{3 \lambda_K G \cdot \omega r}{l} \tag{6a}$$

experimentell geprüft werden; dazu mußte noch $(H \sin \vartheta)$ und $\sin 2 (45^0 - \vartheta)$ berechnet werden; ihren Zusammenhang bei verschiedenen Temperaturen bringt für Nickel Fig. 9.

Es ist dabei zu berücksichtigen, daß man bei einem tordierten Draht ein über alle Radien r gemitteltes $\overline{(45^0 - \vartheta)}$ mißt und als r in (6a) den Radius $\bar{r}$ einzusetzen hat, bei dem der Winkel $(45^0 - \vartheta) = \overline{(45^0 - \vartheta)}$ ist. Der Radius $\bar{r}$ kann für kleine Winkel $(45^0 - \vartheta)$ durch reine Mittelbildung von $(45^0 - \vartheta)$ in der Beziehung (6a) erhalten werden, wobei aber berücksichtigt werden muß, daß in dem tordierten Nickeldraht ungefähr die Schubspannungsverteilung Z_s der Fig. 10 bestand, da der Draht über-

elastisch beansprucht war und die Fließgrenze von Nickel ungefähr bei 30 kg/mm² liegt; R soll der Radius des Drahtes sein; diese Mittelung ergibt für

$$\bar{r} = 2/5\, R.$$

Damit wird

$$\frac{a}{J_\infty} = \frac{3\,\lambda_K\, G\,\omega\,\bar{r}}{l\,J_\infty} \approx 590\,\text{CGS};$$

dabei sind eingesetzt die Werte für $\lambda_k = 4 \cdot 10^{-5}$, $G = 0{,}78 \cdot 10^{12}$ dyn/cm², $\omega = 4{,}5 \cdot 2\,\pi$, $l = 70$ cm, $J_\infty = 500$ CGS, $R = 0{,}205$ mm. Experimentell ergibt sich

$$\frac{H \sin\vartheta}{\sin 2\,(45^0 - \vartheta)} = 460\,\text{CGS};$$

die beiden Größen stimmen annähernd überein; eine größere Genauigkeit kann nicht erwartet werden, da die Mittelbildung nur roh ist und die Spannungsverteilung etwas willkürlich angenommen werden muß.

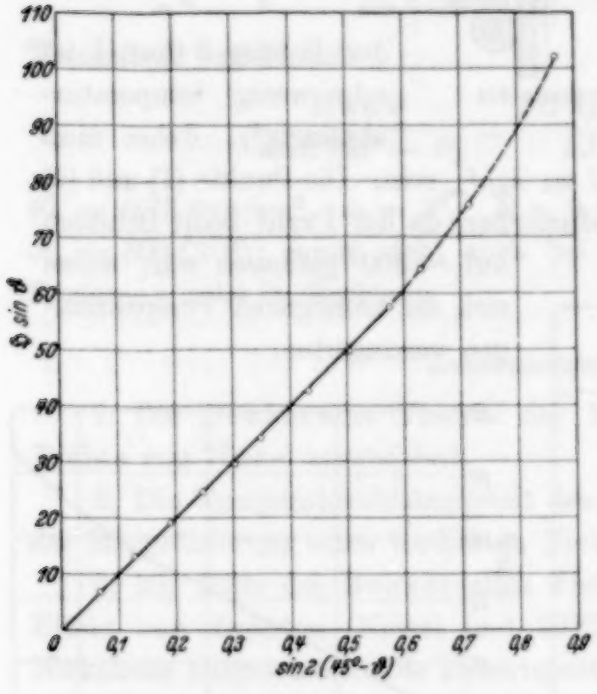


Fig. 11. Prüfung der Gleichung (6a) für 92% Fe + 8% Ni.

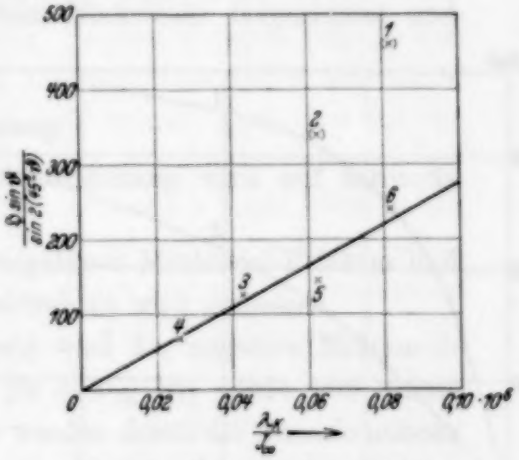


Fig. 12. Zusammenhang mit der Magnetostriktion.

Fig. 11 bringt die Prüfung von (6a) an einem Draht von der Zusammensetzung 92% Fe + 8% Ni bei Zimmertemperatur; die Drillung dieses Drahtes lag *innerhalb* der Elastizitätsgrenze, so daß hier in erster Näherung $\bar{r} \approx {}^1/_2\, R$ ist; damit ergibt sich für

$$\frac{a}{J_\infty} = \frac{3\,\lambda_K\, G\,\omega\, R}{2\,l\,J_\infty} = 85\,\text{CGS},$$

wobei die Werte $\lambda_k = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $G = 0{,}7 \cdot 10^{12}$ dyn/cm², $\omega = 4{,}5 \cdot 2\pi$, $l = 70$ cm, $J_\infty = 1700$ CGS und $R = 0{,}19$ mm benutzt sind.

Fig. 11 liefert für

$$\frac{H \sin \vartheta}{\sin 2\,(45^\circ - \vartheta)} = 100 \text{ CGS}.$$

In Fig. 12 wird für Nickel die Größe $H \sin \vartheta / \sin 2\,(45^0 - \vartheta)$ als Funktion von λ_k / J_∞ aufgetragen, wobei die Magnetostriktion λ_k aus den Messungen von Honda und Shimizu[1]) entnommen wurde. Das Experiment bestätigt die Beziehung (6 b):

$$\frac{H \sin \vartheta}{\sin 2\,(45^\circ - \vartheta)} = \frac{3 G \omega \bar{r}}{l} \cdot \frac{\lambda_K}{J_\infty}.$$

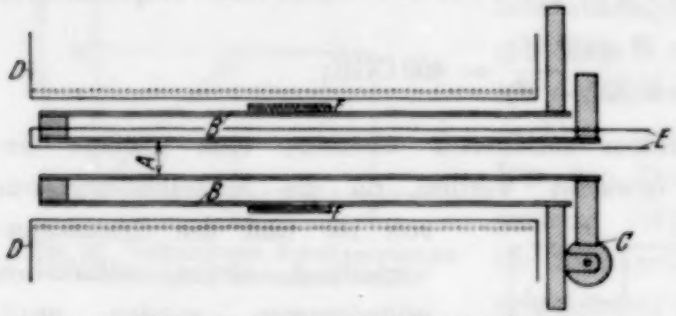


Fig. 13. Versuchsanordnung zur Untersuchung des tordierten Nickelrohres.

der Faktor $3 G \omega r / l$ ist sehr wenig temperaturabhängig[2]); daher muß $H \sin \vartheta / \sin 2\,(45^0 - \vartheta)$ proportional zu λ_k / J_∞ sein. Die Punkte (1) und (2) waren wieder (s. oben) nicht reproduzierbar, da der Draht beim Erhitzen auf $\sim 300^0$ geflossen war, wobei sich die homogenen Verspannungen verringerten.

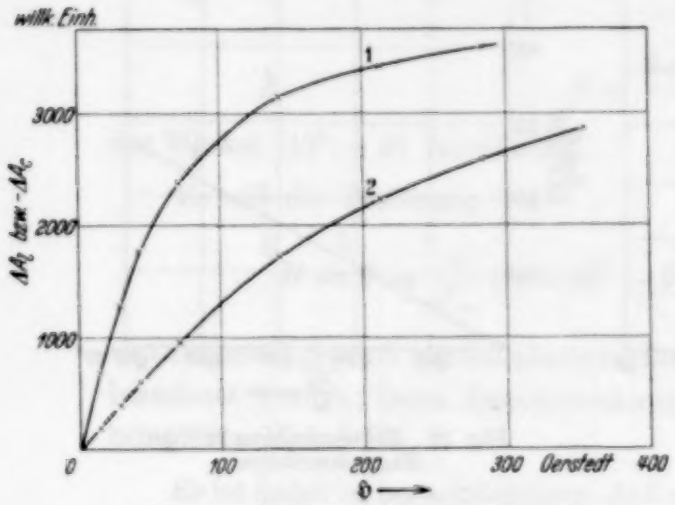


Fig. 14. Reversible Magnetisierung (1) und Matteucci-Effekt (2).

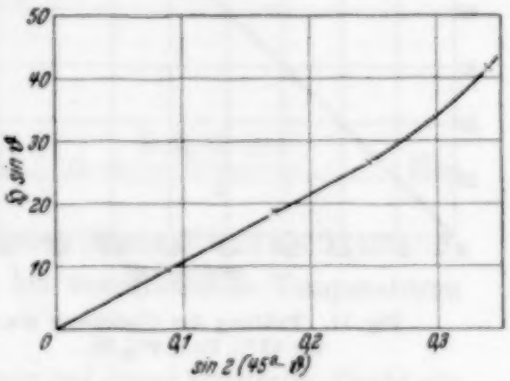


Fig. 15. Prüfung der Gleichung (6 a) für tordiertes Nickelrohr.

Um die oben erwähnte Unsicherheit in der Mittelung der Winkel $(45^0 - \vartheta)$ über die verschiedenen Kreisringe des Drahtes zu vermeiden,

[1]) K. Honda u. S. Shimizu, Phil. Mag. **6**, 392, 1903. — [2]) Bezüglich der Temperaturabhängigkeit von G siehe W. Möbius, Phys. ZS. **33**, 411, 1932.

wurde noch an einem tordierten Nickelrohr der negative Matteucci-Effekt und die Magnetisierung gemessen. Das Nickelrohr A ($l = 79$ cm, $d = 0{,}8 \cdot 1$ cm) war mit dem Kupferrohr B ($l = 77$ cm, $d = 2{,}5 \cdot 2{,}9$ cm) an dem einen Ende fest verlötet (Fig. 13), an dem anderen Ende konnten beide Rohre durch das Schneckengetriebe C gegeneinander tordiert werden; mit dem Draht E wurde der Matteucci-Effekt, mit der Spule F, die kompensiert war, die Magnetisierung gemessen; D ist eine wassergekühlte Magnetisierungsspule. Das Rohr wurde um 5^0 tordiert; Fig. 14 zeigt die Zunahme der Magnetisierung durch Drehprozesse nach dem großen Barkhausen-Sprung ($A'B$ in Fig. 4a), sowie den negativen Matteucci-Effekt ($A_1'B_1$ in Fig. 4b). In Fig. 15 ist $H \sin \vartheta$ als Funktion von $\sin 2(45^0 - \vartheta)$ aufgetragen: Bei kleinen Werten von $(45^0 - \vartheta)$ zeigt die Kurve Proportionalität, woraus folgt:

$$\frac{H \sin \vartheta}{\sin 2(45^0 - \vartheta)} = 106 \text{ CGS}.$$

Theoretisch ergibt sich

$$\frac{H \sin \vartheta}{\sin 2(45^0 - \vartheta)} = \frac{3 G \lambda_K \omega R}{l J_\infty} = 93 \text{ CGS}.$$

($G = 0{,}78$ dyn/cm^2, $\omega = 5^0$, $R = 0{,}45$ cm, $\lambda_k = 4 \cdot 10^{-5}$, $l = 79$ cm, $J_\infty = 500$ CGS); somit steht auch bei dem Nickelrohr Experiment und Rechnung nahe in Einklang.

Zusammenfassung.

1. Die Beckersche Theorie der Magnetisierung wird auf tordierte Drähte von Nickel ausgedehnt.

2. Die Temperaturabhängigkeit des negativen Matteucci-Effektes und der Magnetisierung eines tordierten Nickeldrahtes wird gemessen.

3. Mit Hilfe der Beckerschen Theorie wird der negative Matteucci-Effekt von Drähten (Nickel und 92% Fe + 8% Ni) sowie von einem Nickelrohr ausgewertet. Die Experimente werden durch die Theorie nahezu quantitativ wiedergegeben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre tatkräftige Unterstützung bin ich Herrn Professor Dr. Walther Gerlach zu herzlichem Dank verpflichtet.

München, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1935.

Verschiebung des Curie-Punktes durch Zug.

Von **E. Englert** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1935.)

Eine Beeinflussung des Curie-Punktes durch Zug konnte nicht gefunden werden; wenn vorhanden, ist sie sicher 20mal kleiner als sie Ray-Chaudhuri angibt.

Im Anschluß an die Heisenbergsche Theorie des Ferromagnetismus untersuchte Ray-Chaudhuri[1]) die Zugabhängigkeit des Curie-Punktes; aus der Heisenbergschen Theorie ergibt sich

$$\Theta = \frac{2 J_0}{K\left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{z}}\right)}$$

(Θ = Curie-Punkt, J_0 = Austauschintegral, k = Gaskonstante, z = Zahl der Nachbaratome).

Wird durch allseitigen Druck der Gitterabstand geändert, so sollte sich J_0 und damit Θ ändern. Den allseitigen Druck ersetzte Ray-Chaudhuri durch Zug und fand eine Erniedrigung des Curie-Punktes von etwa 14° bei 3 kg Zug. Kurze Zeit vorher hatten Adams und Green[2]) den Curie-Punkt von Ni, Fe, Magnetit und Nickelstahl bei allseitigem Druck bis zu 3500 Atm. untersucht und keine Verschiebung gefunden; da diese Arbeit in Widerspruch zu Ray-Chaudhuris Untersuchungen steht, so wiederholte ich seine Messungen. Als Curie-Punkt wurde entsprechend den Untersuchungen von Gerlach das Maximum des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes definiert, was auch Ray-Chaudhuri tut. Draht und Ofen waren im Vakuum; der Widerstand ergab sich aus Spannungsabfall und Strom, die mit Kompensationsapparaten gemessen wurden; die Temperatur lieferte ein geeichtes, am Draht festgebundenes Thermoelement. Die Spannung wurde durch eine geeichte Feder erzeugt.

Fig. 1 zeigt eine der Messungen des wahren Temperaturkoeffizienten des Widerstandes eines mit 0 und 14 kg/mm² gespannten Drahtes; die Reihenfolge der gemessenen Punkte war beliebig. Das Maximum des ge-

---

[1]) D. P. Ray-Chaudhuri, ZS. f. Phys. **71**, 473, 1931. — [2]) L. H. Adams u. J. W. Green, Phil. Mag. **12**, 361, 1931.

spannten Drahtes liegt um etwa 0,7° tiefer als das des ungespannten Drahtes; diese Temperaturdifferenz liegt aber innerhalb der Meßgenauigkeit. Sodann

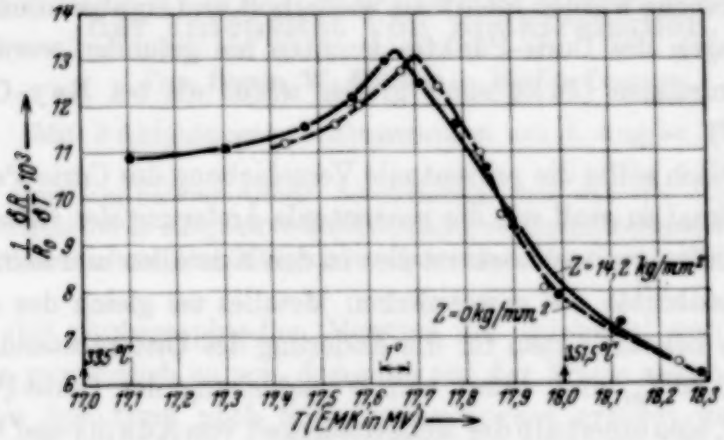


Fig. 1. Wahrer Temperaturkoeffizient des Widerstandes mit (●) und ohne (○) Zug.

wurde die Änderung des Curie-Punktes durch Kaltbearbeitung untersucht. Fig. 2 bringt die Temperaturkoeffizienten eines geglühten und gezogenen

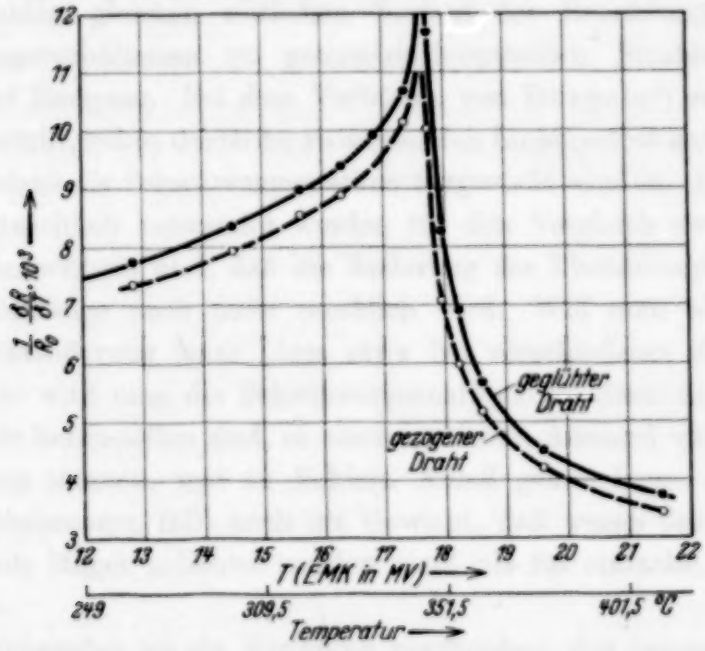


Fig. 2. Wahrer Temperaturkoeffizient des Widerstandes von weichem (●) und hartgezogenem (○) Draht. Ziehgrad 80 %.

Drahtes (Ziehgrad 80 %); auch hier stimmen die Maxima innerhalb der Meßgenauigkeit (± 0,5°) überein[1]). Die Widerstände wurden mit steigender Tem-

[1]) Vgl. W. Gerlach, Phys. ZS. **33**, 953, 1932; daselbst Fig. 5.

peratur gemessen; der Temperaturkoeffizient des gezogenen Drahtes ist wegen der thermischen Erholung[1]) kleiner wie der des ausgeglühten Drahtes.

Die Versuche wurden mehrmals wiederholt und ergaben immer dasselbe. Verschiebungen des Curie-Punktes konnten nie gefunden werden, obwohl unsere Spannungen (14 kg/mm²) größer waren als bei Ray-Chaudhuri (5,8 kg/mm²).

Theoretisch sollte die prozentuale Verschiebung des Curie-Punktes etwa ein- bis fünfmal so groß wie die prozentuale Änderung des Gitterabstandes sein; vernachlässigen wir Lockerstellen in den Kristallen und nehmen wir an, die Kompressibilität des gewöhnlichen Metalles sei gleich der des Einzelkristalles, so bekommt man für die Änderung des Gitterabstandes bei etwa 2000 Atm. $0{,}36^0/_{00}$ und damit eine Verschiebung des Curie-Punktes um höchstens 1^0, also innerhalb der Meßgenauigkeit von Adams und Green. Die Veränderung des Gitterabstandes durch einen Zug von etwa 10 kg/mm² ist aber sicher kleiner als die bei etwa 2000 Atm. Druck.

München, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1935.

---

[1]) G. Tammann u. G. Moritz, Ann. d. Phys. **16**, 673, 1933.

Eine Methode zur photographischen Messung der Intensität von Spektrallinien.

Von **Erwin W. Müller** in Berlin-Treptow.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1935.)

Es wird eine Keillinienmethode beschrieben, bei der die Gleichheit zweier Schwärzungen durch subjektive Beobachtung so genau festgestellt werden kann, daß damit eine sichere Intensitätsmessung an einzelnen Spektrallinien möglich ist.

Bei der photographischen Messung der Intensität von Spektrallinien geht man gewöhnlich so vor, daß man auf der Platte außer dem zu untersuchenden Spektrum noch Schwärzungsmarken erzeugt und damit nach mikrophotometrischer Auswertung über die Schwärzungskurve zur Intensität der Linien gelangt. Dabei beachtet man das Hartmannsche Prinzip, nach dem zwei Intensitäten gleicher Wellenlänge gleich sind, wenn sie in derselben Belichtungszeit gleiche Schwärzungen erzeugen. Die strenge Erfüllung des Prinzips verlangt die Benutzung möglichst eng benachbarter Plattenfelder, gleichen zeitlichen Verlauf der Belichtungen und gleiche Abbildungsverhältnisse im geometrisch-optischen Strahlengang und in bezug auf Beugung. Bei dem Verfahren von Dorgelo[1]) sind diese Bedingungen erfüllt, indem durch die zu messenden Linien selbst unter Einschaltung eines Stufenkeils Schwärzungsmarken hergestellt werden. Dieses Verfahren ist hauptsächlich verwendet worden für den Vergleich zweier Linien, die so eng benachbart sind, daß die Änderung der Plattenempfindlichkeit mit der Wellenlänge noch nicht merklich wird. Will man aber die relative Intensitätsänderung einer Linie etwa bei verschiedener Anregung untersuchen, so wird man die Schwärzungsmarken, die dann mit einer Bezugslichtquelle herzustellen sind, in einem größeren Abstand von den Meßlinien aufnehmen müssen, was zu Fehlern Anlaß geben kann. Bei schwachen Lichterscheinungen fällt noch ins Gewicht, daß wegen des absorbierenden Stufenkeils länger belichtet werden muß als für einfache Aufnahmen der Spektren.

Im folgenden sei ein Verfahren beschrieben, das besonders zur Untersuchung der relativen Intensitätsänderungen einzelner Linien geeignet ist, wie es bei der Messung von Anregungsfunktionen erforderlich ist. Ein Mikrophotometer wird nicht benötigt, die Genauigkeit des Meßverfahrens steht jedoch den gebräuchlichen nicht nach. Der Arbeitsgang der neuen

[1]) H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925. Zusammenfassender Bericht.

Methode ist kurz folgender: Man photographiert das zu untersuchende Linienspektrum, wobei auf gleichmäßige Beleuchtung längs des engen Spaltes zu achten ist. Dann verschiebt man die Platte oder das Spektrum in Dispersionsrichtung um 0,1 bis 0,2 mm und beleuchtet den Spalt mit einer in seiner Längsrichtung kontinuierlich ansteigenden Intensität und photographiert nun in derselben Belichtungszeit das Spektrum einer helleren Vergleichslichtquelle, das die zu messenden Linien ebenfalls enthält. Die Bezugslichtquelle muß konstant und reproduzierbar sein. Auf der Platte erhält man also dicht neben jeder Linie des zu untersuchenden Spektrums eine keilförmig geschwärzte Vergleichslinie (Fig. 1). Passende Keilkonstante und Intensitätsverhältnisse der beiden Spektren vorausgesetzt, findet man bei mikroskopischer Betrachtung des Linienpaares sehr leicht und mit großer Genauigkeit die Stelle, an der die beiden Linien die gleiche Schwärzung hervorgerufen haben. Kennt man die Intensitätsverteilung längs der Keillinie (Keilkonstante), so braucht man nur die Entfernung der Gleichheitsstelle von dem einen Linienende unter einem Plattenmeßapparat zu bestimmen, um die Intensität der Linie relativ zur Vergleichslinie zu erhalten.

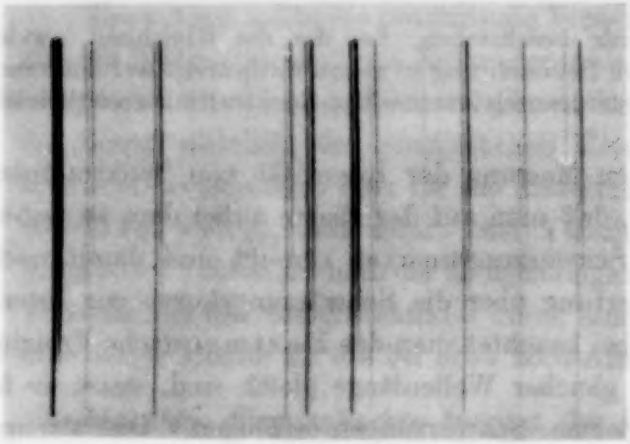


Fig. 1. Doppellinienaufnahme des rot-gelben Neonspektrums (links 5852 Å, rechts 6402 Å) in 4facher Vergrößerung.

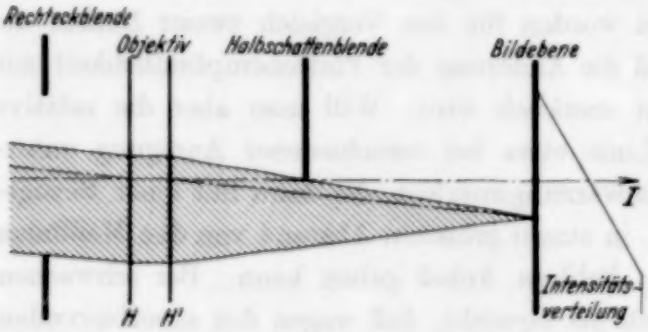


Fig. 2. Darstellung der Halbschattenmethode.

Die Voraussetzungen des Hartmannschen Prinzips sind erfüllt. Bei gleicher Belichtungszeit sind an der Stelle gleicher Schwärzungen die Intensitäten wirklich gleich, denn die Wellenlängen sind identisch, die Belichtungszeit und die Abbildung sind dieselben, endlich sind lokale Empfind-

lichkeitsschwankungen der Platte, die sonst recht beträchtlich sein können, in Entfernungen von Bruchteilen eines Millimeters nicht zu erwarten.

Zur Herstellung der keilförmigen Schwärzung längs einer Linie erscheint die vignettierende Blende, die v. Hirsch und Schön[1]) angegeben haben, besonders geeignet. Sie sei hier mit Halbschattenblende bezeichnet. Bringt man in der Kamera des Spektrographen zwischen Objektiv und Bildebene eine horizontale Schneide senkrecht zur optischen Achse und diese gerade berührend an, so wird sie, von einem Punkt der Bildebene aus gesehen, einen Teil des gleichmäßig ausgeleuchteten Objektivs verdecken und damit die Lichtintensität in diesem Bildpunkt schwächen. Macht man die Objektivöffnung noch rechteckig, so wird sich die Intensität des Lichtes in dem durch die Schneide in der Bildebene erzeugten Halbschatten von oben nach unten

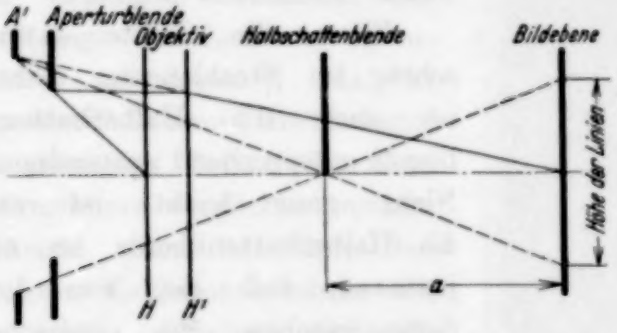


Fig. 3. Anordnung der Halbschattenblende.

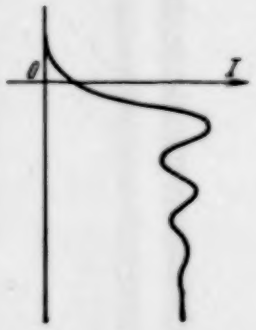


Fig. 4. Intensitätsverteilung der Beugungsfigur zur Justierung der Halbschattenblende.

längs der Sepktrallinien linear ändern (Fig. 2). Auf diese Weise läßt sich eine geometrisch genau definierte kontinuierliche Lichtschwächung erzielen, wenn der Spalt und die rechteckige Austrittspupille des Objektivs gleichmäßig ausgeleuchtet sind.

Die Halbschattenblende braucht nicht in der Kamera des Spektrographen angebracht zu werden, sie kann auch im Kollimatorrohr eingebaut sein oder, wie bei v. Hirsch und Schön, zwischen dem Spalt und einem Kondensor mit rechteckiger Öffnung. Diese Anordnung außerhalb des Instruments ist wegen der leichten Zugänglichkeit beim Justieren bequem, aber es ist mit Lichtquellen, die eine Helligkeitsstruktur besitzen, nicht möglich, allein durch den Kondensor den Spalt gleichmäßig zu beleuchten. Man müßte noch eine weitere Beleuchtungslinse verwenden. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Halbschattenblende in der Kamera angebracht. Es ist zweckmäßig, die Blende in einem solchen Abstand von

[1]) R. v. Hirsch u. M. Schön, ZS. f. Astrophys. **1**, 164, 1930.

der Bildebene anzubringen, daß sich der Intensitätsabfall von voller Helligkeit bis Null gerade über die ganze Länge der Spektrallinien ausdehnt. Die Austrittspupille des Kameraobjektivs muß rechteckig sein. Wo man die entsprechende Blende anbringt, ist ziemlich gleichgültig, am besten wohl zwischen Prisma und Objektiv. Um den Abstand a von der Bildebene, in dem die Halbschattenblende anzubringen ist, zu bestimmen, hat man die Austrittspupille des Objektivs in bekannter Weise als Bild der Rechteckblende zu konstruieren. Die Lichtverteilung in der Bildebene ist dann so, als seien allein die leuchtende rechteckige Austrittspupille A' und die Halbschattenblende vorhanden (Fig. 3).

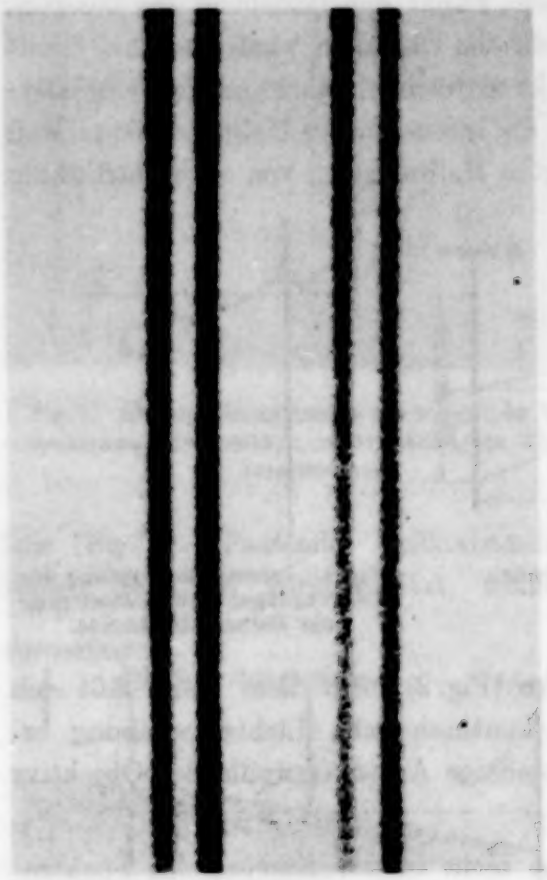


Fig. 5. Die Neonlinien 6096 Å (links) und 6074 Å (rechts) in 32facher Vergrößerung.

Wenn die Platte etwas schräg im Strahlengang steht, ist auch die Halbschattenblende entsprechend anzuordnen. Nicht ganz leicht ist es, die Halbschattenblende so zu justieren, daß sie, von der Seite gesehen, die optische Achse gerade berührt. Man kann z. B. die Rechteckblende bis auf einen schmalen, horizontalen Spalt schließen, der sich genau in ihrer Mitte bzw. in der Mitte der Objektivfassung befindet. Hat man vor dem Einschalten der Halbschattenblende ein Mikrometerokular so eingestellt, daß seine Mittenmarke mit der optischen Achse zusammenfällt, so erblickt man nach dem Einbringen der Halbschattenblende eine Beugungsfigur (Fig. 4), die mit der Halbschattenblende solange verschoben wird, bis die in Fig. 4 eingezeichnete Nullstelle mit dem Fadenkreuz zusammenfällt. Bei passender Breite des Objektivspaltes kann die Höhe der Halbschattenblende leicht auf mindestens $^1/_{20}$ mm genau justiert werden, was bei einem Spektrum von 10 mm Höhe ausreicht. Die Blende muß natürlich zur Aufnahme der gleichmäßig geschwärzten Linien aus dem Strahlengang herauszunehmen sein,

ohne daß die Platte entfernt werden darf. Man kann die Blende als Klappe bauen und sie nötigenfalls von außen magnetisch betätigen. Der Spektrograph kann nach dem Herausklappen der einmal justierten Blende auch für andere Zwecke benutzt werden.

Der Wert des neuen Verfahrens ist hauptsächlich darin zu sehen, daß sich fast ohne Hilfsmittel, wie ein Mikrophotometer, eine beachtliche Genauigkeit erzielen läßt, die zumindest nicht geringer als die der üblichen photographisch-photometrischen Methoden sein dürfte. Die beschriebene Methode ist bei nur geringem Mehraufwand an Arbeit wesentlich genauer als das bekannte Verfahren, aus der Länge von Keillinien Intensitäten abzuleiten[1]), da in unserem Falle zwei Schwärzungen im normalen Gebiet der Gradationskurve verglichen werden, während man bei dem bekannten Keillinienverfahren auf die wenig definierte Schwelle einzustellen hat.

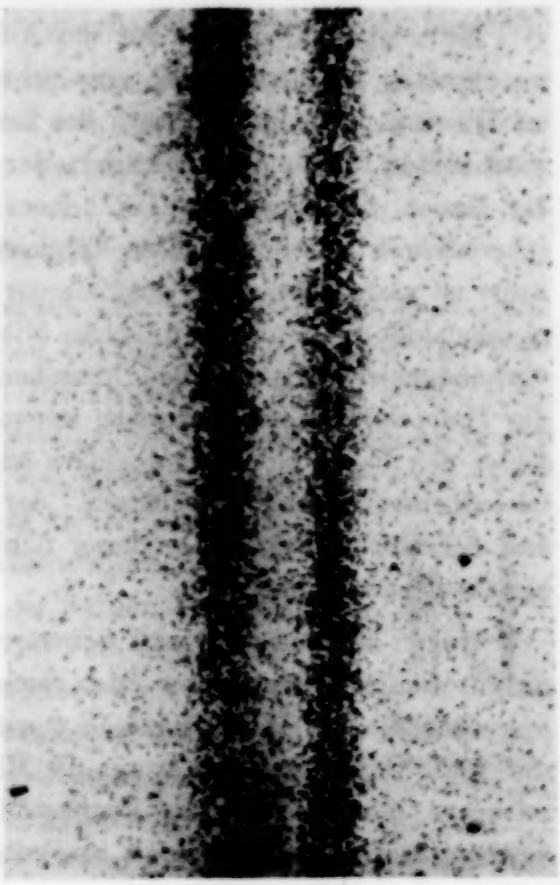


Fig. 6. Linienpaar in 100facher Vergrößerung.

Wenn auch die Aufsuchung der Gleichheitsstelle unter dem Mikroskop eine subjektive Beobachtung darstellt, so ist doch die Sicherheit und Genauigkeit der Einstellung so erheblich, daß von dieser Seite nur ein kleiner Beitrag zur Fehlerbilanz zu erwarten ist. Man beobachtet mit der für Plattenmeßmikroskope starken Vergrößerung von 50- bis 100fach. Fig. 5 zeigt einen Ausschnitt etwas unterhalb der Mitte zweier Neonlinien (rechts 6074 Å, links 6096 Å) in 32facher Vergrößerung. Die ganzen Linien sind hier also 32 cm lang, und man findet auch noch in der Reproduktion die Stelle der Gleichheit von Keil- und Meßlinie mit Sicherheit auf wenige mm genau. In Fig. 6 ist ein Stück aus dem unteren Drittel eines Linienpaares

[1]) T. R. Merton, Phil. Trans. Roy. Soc. **216**, 495, 1921.

in 100facher Vergrößerung wiedergegeben. Erst bei dieser Vergrößerung wird die Genauigkeit deutlich, mit der die Gleichheitsstelle feststellbar ist. Es zeigte sich allgemein, daß bei einer feinkörnigen Platte eine stärkere Vergrößerung erforderlich ist.

Da im Bereich normaler Schwärzungen diese eine lineare Funktion von $\log J$ ist, die subjektive Einstellgenauigkeit aber wesentlich durch $\mathrm{d}S/\mathrm{d}x$ bestimmt wird, ist der relative Fehler der Intensitätsmessung $\mathrm{d}J/J$ konstant längs der ganzen Keillinie.

Es zeigt sich, daß es für die Auffindung der Gleichheitsstelle nicht zweckmäßig ist, etwa durch eine schmale, horizontale Gesichtsfeldblende im Mikroskop ein kurzes Stück des Linienpaares zur Beobachtung herauszuschneiden. Vielmehr erleichtert der Überblick über ein längeres Stück der Linien die Einstellung in hohem Maße, da das Auge eine Art Einschachtelung vornimmt. Der Vergleich der beiden Linien mit bewegtem Auge ist viel sicherer und angenehmer, als etwa die Beobachtung des Vergleichsfeldes im Hartmannschen Mikrophotometer, auch wegen des hier vorhandenen, völlig gleichen Aussehens des Plattenkorns. Unter der für die Halbschattenblende sowieso notwendigen Voraussetzung, daß Zonenfehler des Spektrographenobjektivs zu vernachlässigen sind, muß an der Gleichheitsstelle auch die „Breite" der Linien gleich sein, und man findet, daß der Beobachter bei größeren Schwärzungen mehr auf dieses Gleichheitskriterium achtet.

Wegen der mit steigender Schwärzung zunehmenden Breite der Linien nimmt mancher Beobachter einen räumlichen Effekt wahr, indem die Keillinie oberhalb der Gleichheitsstelle aus der Bildebene herauszutreten scheint, unterhalb derselben aber hinter die Platte zu liegen kommt, so daß man mitunter den scheinbaren Durchstoßungspunkt sehr genau anzugeben vermag, besonders wenn man binokular beobachtet.

Auf Agfa-Superpanplatten war es bei 10 mm hohen Spektren möglich, die Gleichheitsstelle auf $\pm$ 0,05 mm einzustellen, wenn sie etwa in der Mitte lag, d. h. wenn die Bezugslinie die doppelte Helligkeit der zu messenden Linie hatte. Verschiedene Beobachter finden an demselben Linienpaar dieselbe Einstellung. Unter den ebengenannten Bedingungen bedeutet dies eine Festlegung der zu messenden relativen Intensität auf 1% genau. Damit ist das Hauptgewicht bei der Messung auf die Konstanz der Lichtquellen und auf die gleichmäßige Ausleuchtung des Spaltes und für die Keilaufnahmen noch der rechteckigen Austrittspupille des Objetivs wenigstens in senkrechter Richtung zu legen.

Eine gute Ausleuchtung wird erzielt, wenn man mit einer Linse unmittelbar vor dem Spalt die zu untersuchende Lichtquelle beliebiger Struktur in die Austrittspupille des Objektivs abbildet, wodurch also der Spalt gleichmäßig beleuchtet ist. Die Bezugslichtquelle muß dann eine gleichmäßig leuchtende Fläche sein, z. B. die Plattenkathode einer Glimmlampe, die ebenfalls in die Austrittspupille abgebildet wird. Bei Lichtquellen mit Helligkeitsstruktur wird noch eine Kondensorlinse erforderlich. Man kann bisweilen sogar die Meßlichtquelle selbst zur Aufnahme der Keillinien benutzen, indem man eine reproduzierbare höhere Intensität einstellt.

Am besten eignet sich die Doppellinienmethode für die Untersuchung der relativen Änderung der Intensität von Emissionslinien bei Variation etwa der Anregungsparameter. Vom Verfasser wurden nach diesem Verfahren die optischen Anregungsfunktionen von Neon gemessen, wobei als Bezugslichtquelle eine Neonheliumglimmlampe diente.

Es lohnt sich vielleicht noch, darauf hinzuweisen, daß die Messungen nach dem neuen Verfahren sehr schnell erledigt werden können. Der Verfasser hat in kurzer Zeit über 1000 Intensitätswerte aufgenommen, eine Arbeit, die bei Mitbenutzung eines Mikrophotometers sehr lange gedauert hätte. Sehr leicht kann man auch die Intensitäten zweier Linien eines Spektrums vergleichen, die eng genug zusammenliegen, damit nicht die Änderung der Plattenempfindlichkeit mit der Wellenlänge berücksichtigt zu werden braucht („Methode A" bei Dorgelo). In diesem Falle muß man das Linienpaar einmal direkt photographieren, dann nach Verschieben der Platte um die Strecke $d + 0{,}1$ mm das Paar mit Zwischenschaltung der Halbschattenblende noch einmal in der gleichen Belichtungszeit aufnehmen (Fig. 7). Der Vergleich des mittleren Linienpaares ergibt unmittelbar das Intensitätsverhältnis der Linien. Die Größe der Plattenverschiebung in Dispersionsrichtung ist vorher durch okulare Beobachtung oder Probeaufnahmen zu ermitteln.

Fig. 7.
Intensitätsvergleich benachbarter Linien.

Auf einfache Weise läßt sich die Absorptionskurve von Lichtfiltern mit der hier beschriebenen Doppellinienmethode aufnehmen. Man braucht als Lichtquelle z. B. eine Argonglimmlampe, die genügend viele und recht gleichmäßig über das ganze Spektrum verteilte Linien liefert. Nachdem ein gewöhnliches Spektrum durch das Filter hindurch aufgenommen wurde, druckt man ohne Filter neben jede Linie eine Keillinie. Die Messung der Gleichheitsstellen ergibt ohne weiteres die Durchlässigkeit des Filters für

die einzelnen Wellenlängen, z. B. in Prozenten, wenn die Spektren 10 mm hoch sind und die Ablesung in $^1/_{10}$ mm Einheiten geschieht.

Die eben beschriebene Methode der Absorptionsmessung ist natürlich nicht ganz mit einer Messung etwa am König-Martens-Photometer zu vergleichen, sollte aber wegen des geringen instrumentellen Aufwandes in Betracht gezogen werden.

Die mit dem Doppellinienverfahren erzielte Genauigkeit und die Möglichkeit, photographische Intensitätsmessungen ohne Mikrophotometer ausführen zu können, veranlaßten eine Methode zu erdenken, die eine Hauptaufgabe der Spektralphotometrie, die Messung der relativen Intensitätsverhältnisse heterochromer Linien, nach einem ähnlichen Prinzip löst.

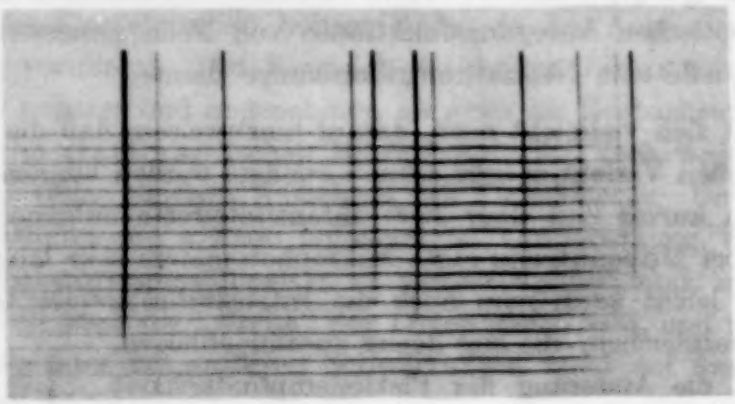


Fig. 8. Intensitätsvergleich der rot-gelben Neonlinien, 4fache Vergrößerung.

Entsprechend der „Methode B" von Dorgelo braucht man hier einen kontinuierlichen Strahler bekannter Energieverteilung zur Eliminierung der Plattenempfindlichkeit. Geeignet sind der schwarze Körper mit einer Spaltblende oder eine Wolfram-Einfadenlampe. Der strahlende Spalt oder Draht wird mit einer achromatischen Linse quer auf dem Spektrographenspalt abgebildet, und zwar in einer solchen Vergrößerung, daß das Lichtband so breit ist wie der Spektrographenspalt. Auf der Platte erscheint dann ein kontinuierliches Spektrum, das genau so hoch ist wie die gewöhnlichen Spektrallinien breit sind.

Man photographiert nun zuerst mit der Halbschattenblende das Keillinienspektrum der zu untersuchenden Lichtquelle und druckt danach eine Reihe von kontinuierlichen „Strichspektren" in derselben Belichtungszeit und untereinander gleicher Intensität darüber, indem man z. B. die Wolframlampe jedesmal um ein Stück in senkrechter Richtung verschiebt, wodurch das Bild des Glühfadens über den Spalt wandert. Fig. 8 zeigt eine solche

Aufnahme der rotgelben Neonlinien in 4facher Vergrößerung, Fig. 9 einen Ausschnitt in 32facher Vergrößerung. Unter dem Mikroskop sucht man nun die Stelle einer Keillinie, an der ihre Schwärzung mit der eines unmittelbar benachbarten Punktes des kontinuierlichen Spektrums übereinstimmt. Die Knotenpunkte stören nur wenig, immerhin ist die Gleichheitsstelle nur etwa auf 5% genau zu finden, weil die zu vergleichenden Schwärzungen nicht so dicht beieinander liegen wie bei dem Doppellinienverfahren. Das relative Intensitätsverhältnis zweier Linien erhält man dann aus dem Abstand der zu jeder Linie gehörenden Gleichheitsstelle von der Linienkante und unter Berücksichtigung der Energieverteilung des kontinuierlichen Strahlers und der Dispersion des Spektrographen in bekannter Weise. Die vom Verfasser nach der Platte der Fig. 8 und weiteren Aufnahmen bestimmten relativen Intensitätsverhältnisse der Neonlinien im Glimmlicht wurden in naher Übereinstimmung mit den Angaben von Dorgelo und de Groot[1]) gefunden, wie die folgende Tabelle zeigt. Die Glimmlampe war mit einem Neon-Helium-Gemisch von 3 mm Druck gefüllt. Wie bei Dorgelo und de Groot (D.-G.) ist die Intensität der Linien 6402 mit 100 bezeichnet. Die Werte I_M sind Mittel aus drei bis fünf Aufnahmen.

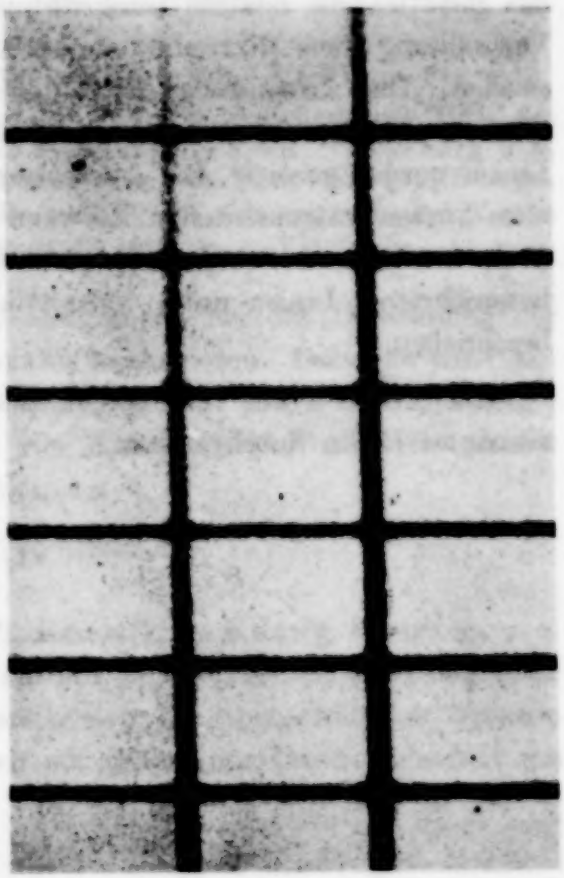


Fig. 9. Ausschnitt aus Fig. 8 in 32facher Vergrößerung.

Å	I_M	$I_{D.-G.}$	Å	I_M	$I_{D.-G.}$	Å	I_M	$I_{D.-G.}$
6402	100	100	6164	18	19,5	5945	37	41
6383	40	39	6143	66	65	5852	235	249
6334	39	40	6096	47	49			
6266	30,5	31,5	6074	33	34			

[1]) H. B. Dorgelo u. W. de Groot, ZS. f. Phys. **36**, 897, 1926.

Die vom Verfasser gefundenen niedrigeren Werte der beiden letzten Linien sind vielleicht dadurch verursacht, daß die spektrale Verteilung des Lichtes der Wolframlampe nur durch Rechnung ermittelt worden ist, so daß wegen der verhältnismäßig großen Entfernung dieser Linien von den anderen schon Fehler merklich werden können.

Zusammenfassung. Es wird ein photographisches Verfahren beschrieben, das gestattet, die relative Intensität von Spektrallinien zu messen. Ohne Verwendung eines Mikrophotometers kann eine hohe Genauigkeit erreicht werden. Die Anwendung des Doppellinienverfahrens zur Messung der relativen Intensitätsänderung von Linien sowie zum Vergleich benachbarter Linien werden gezeigt. Die Absorption von Lichtfiltern kann schnell und ohne großen instrumentellen Aufwand gemessen werden. Schließlich wird noch eine Methode zur photographischen Messung der relativen Intensität heterochromer Linien unter Vermittlung eines kontinuierlichen Strahlers beschrieben.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin durchgeführt.

Zur Bestimmung der absoluten Temperatur des normalen Wassergefrierpunktes. (Über ψ_0-Grenzwerte.)

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

(Eingegangen am 18. Juli 1935.)

Es wird — nachdem beim Joule-Thomson-ψ_0-Ausdruck das Glied $-\psi t\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p$ wiederhergestellt wurde — auf Grund der neuen ψ_0-Beziehung mit Hilfe der Versuchsdaten von Holborn, Otto, Heuse, Roebuck, Osterberg u. a. gezeigt, daß der wahre ψ_0-Wert in den Grenzen von 273,17 bis 273,25 eingeschlossen ist. Die systematische mit den vom Druck abhängigen $(\mu_j c_p)$-Werten durchgeführte Umrechnung ergibt stets $\psi_0 = 273{,}22^0$ K.

Wir haben früher[1]) auf die Fehlergrenzen bei der Berechnung der Temperatur ψ_0 des Wassergefrierpunktes hingewiesen. Dabei ist ohne Anwendung der Extrapolation mit Bezugnahme auf das Auswahltheorem[2]) in Verbindung mit den Versuchen von Kamerlingh Onnes festgestellt worden, daß der ψ_0-Wert in den Grenzen

$$272{,}6 < \psi_0 < 273{,}4$$

eingeschlossen ist.

Die neuerdings von Giauque[3]), Kürti[4]), de Haas[5]), Wiersma u. a. ausgeführten Messungen weisen darauf hin, daß wenigstens die Temperatur $-273{,}1^0$ C erreichbar ist. Also lassen sich die obenerwähnten Grenzen noch um $0{,}5^0$ C verengen, indem wir auf Grund der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

$$273{,}1 < \psi_0 < 273{,}4$$

schreiben. Nun ist es möglich, diese Grenzen noch weiter einzuengen.

1. Grundformeln. Im folgenden wollen wir uns mit der bekannten Formel des Joule-Thomson-Effektes

$$\psi\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p - v = \frac{\mu_j c_p}{A} \tag{1}$$

---

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **51**, 292, 1928. — [2]) W. Jacyna, Bull. Acad. Pol. (A) 1934, S. 375; auch ZS. f. Phys. **37**, 304, 1926 u. a. — [3]) W. F. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1864, 1870, 1927; W. F. Giauque u. C. W. Clark, ebenda **54**, 3135, 1932; W. F. Giauque u. D. P. Mc Dougall, Phys. Rev. **43**, 768, 1933 u. a. — [4]) N. Kürti, ZS. f. phys. Chem. **20**, 305, 1933. — [5]) W. J. de Haas, E. C. Wiersma u. H. A. Kramers, Physica **1**, 1, 1933; auch W. J. de Haas u. E. C. Wiersma, ebenda **1**, 779, 1934 u. a.

beschäftigen[1]), wobei das Volumen v (bei der Temperatur t und dem Druck p) vom Anfangsvolumen v_0 (bei 0^0 C und demselben Druck p) gemäß der Formel

$$v = v_0 (1 + \alpha_m t) \tag{2}$$

abhängt; der im Intervall von 0^0 C bis t^0 C gemessene *mittlere* Ausdehnungskoeffizient α_m ist mit dem *wahren* Ausdehnungskoeffizienten α definitionsgemäß durch die Formeln

$$\alpha_m = \frac{1}{t}\int_0^t \alpha \, \mathrm{d}t = \frac{v - v_0}{v_0 t} \tag{3}$$

bzw.

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha_m + t\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p \tag{4}$$

verbunden, wobei wie überall v bzw. v_0 der Temperatur t^0 C bzw. 0^0 C entsprechen.

Aus den Gleichungen (1), (2) und (4) folgt

$$\psi v_0 \left\{\alpha_m + t\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p\right\} - v_0 (1 + \alpha_m t) = \frac{\mu_j c_p}{A},$$

ferner

$$(\psi - t) v_0 \alpha_m = v_0 + \frac{\mu_j c_p}{A} - \psi t v_0 \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p$$

und, wegen $\psi - t = \psi_0$, schließlich

$$\psi_0 = \frac{1}{\alpha_m}\left\{1 + \frac{\mu_j c_p}{A v_0} - \psi t \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p\right\}. \tag{5}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von den üblichen[2]) durch das Glied $-\psi t\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p$, welches aber nur dann verschwindet, falls entweder $t = 0$ ist, oder α_m nicht nur stets für dieselben Temperaturgrenzen, z. B. stets zwischen 0 und 100^0 C gemessen ist, sondern keine merkliche Änderung mit der Temperatur erleidet.

2. *Grundbeziehung im Gebiet, wo* $(\partial \alpha_m/\partial t)_p < 0$ *ist (das Gebiet der negativ gekrümmten Isobaren).* Es ist versuchsmäßig mit Sicherheit festgestellt, daß bei den meisten Gasen wie He, Ne, Ar, O_2, Luft u. a. im normalen Zustandsbereich überhaupt $(\partial \alpha_m/\partial t)_p < 0$ ist. Nur bei Wasserstoff ist noch bei etwa $p < 10$ Atm. $(\partial \alpha_m/\partial t)_p > 0$; jedoch ist wieder $(\partial \alpha_m/\partial t)_p < 0$

[1]) Die Identität $\mathrm{d}\psi = \mathrm{d}t$ ist schon früher bewiesen worden [vgl. z. B. W. Jacyna, l. c., auch „Sur l'évaluation de la Température absolue". C. R. de l'Acad. Pol. de Sc. (im Druck)]. — [2]) Vgl. z. B. D. Berthelot, Trav. et Mém. d. Bureau int. XIII, S. 1—113, 1907 u. a.

bei $p > 10$ Atm. Bei Helium sind die negativen $(\partial \alpha_m/\partial t)_p$-Werte deutlich zu beobachten; die negativen Krümmungen der Isobaren sind auch durch die neuen Untersuchungen vom Standpunkt der Zustandsgleichung bestätigt und in Verbindung mit der Änderung der spezifischen Wärme gebracht worden. Also ist die Ungleichheit

$$\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_{p=1\text{ Atm.}} < 0 \tag{6}$$

im Intervall von —100 bis + 100° C bei He experimentell und theoretisch gestützt. Daraus folgt, daß bei He unter Atmosphärendruck

$$\left.\begin{aligned} -\psi_1 t_1\left[\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p\right]_{0^\circ\text{C},\, t_1} &< 0 \quad (t_1 < 0) \\ \text{und} \qquad\qquad & \\ -\psi_2 t_2\left[\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p\right]_{0^\circ\text{C},\, t_2} &> 0 \quad (t_2 > 0) \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

ist. Man kann hiermit auf Grund der Gleichung (5) die folgenden Ungleichungen schreiben

$$\frac{1}{\alpha_{0^\circ\text{C},\,100^\circ}}\left\{1 + \frac{\mu_j c_p}{A v_0}\right\}_{100^\circ} < \psi_0 < \frac{1}{\alpha_{0^\circ\text{C},\,-100^\circ}}\left\{1 + \frac{\mu_j c_p}{A v_0}\right\}_{-100^\circ}, \tag{8}$$

wobei auf der linken bzw. rechten Seite der Beziehung (8) die dem Joule-Thomson-Effekt entstammenden $\mu_j c_p$-Glieder bei 100 bzw. — 100° C gemessen sind, das Volumen v_0, hingegen stets der Temperatur 0° C und dem Druck von 1 Atm., d. h. den *Normalbedingungen* entspricht.

Man kann ohne weiteres ersehen, daß in den Gleichungen (5) und (8), wie überhaupt, die Größe der Ausdehnungskoeffizienten α_m, $\alpha_{0^\circ\text{C},\,100^\circ}$ und $\alpha_{0^\circ\text{C},\,-100^\circ}$ für den ψ_0-Wert maßgebend ist. Demgegenüber stellen die Glieder des Joule-Thomson-Effektes $1/\alpha_m(\mu_j c_p/A v_0)$ bzw. die der α_m-Änderung $1/\alpha_m\left(-\psi t \dfrac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)$ nur die Korrektionsglieder *erster* bzw. *zweiter* Ordnung dar. Letzteres ist von uns bei Helium zu 0,022° C (bei 500° C und etwa 10 Atm.) bzw. zu 0,300° C (bei — 150° C und etwa 10 Atm.) berechnet. Diese Korrektionen können *nur* insofern bei 0° C verschwinden, als man es dabei mit den *wahren* α-Werten zu tun hat. Die meisten Berechnungen sind aber mit den *mittleren* α_m-Werten angestellt. Demzufolge sind diese Rechnungsoperationen nur mit den bei möglichst niedrigen Drucken gemessenen α_m-Werten einwandfrei durchführbar. Von diesem Gesichtspunkt aus ist der von Chappuis u. a. gemachte Übergang vom Atmosphärendruck zu den größeren Drucken von etwa 1 m Hg bei der Bestimmung der für thermometrische Zwecke nötigen Fundamentalwerte des Ausdehnungs- bzw. Spannungskoeffizienten ungünstig.

3. Anwendung der Grundbeziehung (8) *auf die Versuchsdaten bei Helium.* Wir haben auf Grund der Untersuchungen von Baxter und Starkweather[1]) die Normaldichte des Heliums

$$\gamma_0 = \frac{1}{v_0} = 0{,}178\,45\ (\mathrm{kg/m^3}).$$

Also erhält man, wegen $1/A = 426{,}9$ (cal/kgm) statt (8) speziell für He mit $\mu_j c_p$ in (kcal/Atm.)

$$\frac{1}{\alpha_{0^0\,\mathrm{C},\,100^0}}\{1 + 0{,}007\,37\,(\mu_j C_p)_{100^0}\} < \psi_0 < \frac{1}{\alpha_{0^0\,\mathrm{C},\,-100^0}}\{1 + 0{,}007\,37\,(\mu_j c_p)_{-100^0}\} \tag{8'}$$

Es sind die Werte der Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{0^0\,\mathrm{C},100^0}$ zwischen 0 und 100° C bei 727 mm Hg nach Heuse und Otto[2]) 0,0036587, demgegenüber bei 994 mm Hg, in Übereinstimmung mit den früheren Versuchsdaten von Holborn und Otto[3]), 0,0036579. Man erhält daraus mit Hilfe der linearen Interpolation

$$\alpha_{0^0\,\mathrm{C},\,100^0} = 0{,}0036586 \ (\text{bei } p = 760\ \text{mm Hg}).$$

Für die Bestimmung des Wertes des Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{0^0\,\mathrm{C},\,-100^0}$ zwischen 0 und — 100° C liegen uns die Versuche von Holborn und Otto vor[4]). Wir haben nämlich auf Grund der oben erwähnten Messungen bei etwa 1000 mm Hg

$$\alpha_{1\ \mathrm{m\ Hg}} = 0{,}0036578.$$

Ferner ist auf Grund der Isothermmessungen von Heuse und Otto (l. c.) und der Berechnungen von Schames[5])

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t \simeq -0{,}0000028\ (^0\mathrm{C}^{-1}/1\ \mathrm{m\ Hg});$$

hiermit bei 760 mm Hg

$$\alpha_{0^0\,\mathrm{C},\,-100^0}{}^{6}) = \alpha_{1\ \mathrm{m\ Hg}} + \int_1^{0{,}76}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t \mathrm{d}\,p \simeq 0{,}0036578 + 0{,}0_6 7 = 0{,}0036585$$

(bei $p = 760$ mm Hg).

[1]) G. P. Baxter u. H. W. Starkweather, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 50, 1928 u. a. — [2]) W. Heuse u. J. Otto, Ann. d. Phys. **2**, 1012, 1929. — [3]) L. Holborn u. J. Otto, ZS. f. Phys. **10**, 367, 1922. — [4]) L. Holborn u. J. Otto, ebenda **23**, 77, 1924; **30**, 320, 1924; **33**, 1, 1925. — [5]) Léon Schames, ebenda **57**, 804, 1929. — [6]) Es ist dieser α_m-*Mittel*wert von dem *wahren* α-Wert (W. Jacyna, Acta Phys. Polon. **2**, 419, 1934; **3**, 15, 1934) zu unterscheiden.

Nimmt man nun die $(\mu_j c_p)_{100^0}$-Werte bei 100^0 C gemäß den Versuchen von Roebuck und Osterberg[1]) an, nämlich

$$(\mu_j c_p)_{100^0} = -0{,}0621 \cdot 1{,}251 = -0{,}0777 \text{ (cal/Atm.)},$$

so lautet die linke Ungleichheit von der Beziehung (8′)

$$\frac{1}{0{,}0036586}\{1 - 0{,}00737 \cdot 0{,}0777\} < \psi_0$$

oder schließlich

$$\underline{273{,}17 < \psi_0}.$$

Die $(\mu_j c_p)_{-100^0}$-Werte bei -100^0 C sind gemäß den Versuchen von Roebuck und Osterberg nicht bestimmbar, weil bei dieser Temperatur der Joule-Thomson-Effekt beträchtlich von dem Druck abhängt[2]). Deshalb muß der nötige $(\mu_j c_p)_{-100^0}$-Wert bei -100^0 C unserer Berechnung (l. c.) entnommen werden. Es ist nämlich bei -100^0 C und $p = 760$ mm Hg

$$(\mu_j c_p)_{-100^0\,\mathrm{C}} \simeq -0{,}044 \text{ (kcal/Atm.)}$$

und hiermit lautet die rechte Ungleichheit von der Beziehung (8′)

$$\psi_0 < \frac{1}{0{,}0036585}\{1 - 0{,}00737 \cdot 0{,}044\},$$

oder schließlich

$$\underline{\psi_0 < 273{,}25}.$$

4. Anwendung der Zustandsgleichung. Bemerkenswert bei Helium ist, daß die bei 100^0 C oben erwähnte untere ψ_0-Grenze (273,17) auch mit der durch die Anwendung der Zustandsgleichung berechneten übereinstimmt, weil bei der Temperatur etwa 373^0 K alle Isobaren des Joule-Thomson-Effektes von 100 Atm. bis 1 Atm. fast in einem Punkte zusammentreffen[3]). Es ist dabei unter Atmosphärendruck

$$(\mu_j c_p)_{100^0\,\mathrm{C}} = -0{,}079 \text{ (kcal/Atm.)}$$

hiermit

$$\frac{1}{0{,}0036586}\{1 - 0{,}00737 \cdot 0{,}079\} < \psi_0$$

oder

$$273{,}17 < \psi_0,$$

was genau die oben auf Grund der von Roebuck und Osterbergs Daten berechnete untere ψ_0-Grenze darstellt. Schließlich sind alle Werte, welche außerhalb des Gebietes

$$273{,}17 < \psi_0 < 273{,}25$$

---

[1]) J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **43**, 60, 1933; **45**, 332, 1934. — [2]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **91**, 349, 1934. — [3]) W. Jacyna, ebenda l. c., vgl. Fig. 1.

liegen, für ψ_0-Werte mit den oben erwähnten α-Versuchsdaten nicht verträglich.

Der bei dem Aufbau der thermodynamischen Zustandsgleichung erhaltene und neuerdings durch die Umrechnungen mit Hilfe der *nicht* vereinfachten Form dieser Zustandsgleichung bei 1 Atm. und 0° C verifizierte[1]) Wert $\psi_0 = 273{,}22^0$ läßt sich mit Hilfe der *strengen* Formel (5) auch bei beliebigem Druck im Anwendungsbereich der *vereinfachten* Zustandsgleichung[2]) mit hinreichender Strenge berechnen, indem wir statt etwas zu grober früherer α_m-Werte[3]) die strengeren, in der Tabelle 1 zusammengestellten Rechnungsresultate benutzen.

Tabelle 1. Die ψ_0-Werte auf Grund des Joule-Thomson-Effektes bei etwa 10 Atm.

($p = 10^5$ kg/m², $v_0 = 0{,}5817$ m³, $\alpha_{p=0} = 0{,}0036600_5$° C^{-1}, $1/A = 426{,}9$ kcal/kgm).

t ° C	$\frac{\mu_j c_p}{A v_0}$	$\left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p$ ° C^{-2}	$\psi \cdot t \left(\frac{\partial \alpha_m}{\partial t}\right)_p$	$10^7 \alpha_m = 10^7 \alpha^{0°\,C, t}$	$10^7 \alpha$ ° C^{-1}	ψ_0 ° K
— 150	— 0,00337	$-0{,}0_7\,557$	0,00103	$36\,440_5$	36 525	273,21
— 100	— 0,00438	$-0{,}0_7\,303$	0,000526	36 420	36 450	$273{,}22_5$
0	— 0,00540	$-0{,}0_8\,890$	0	$36\,402_5$	$36\,402_5$	273,22
100	— 0,00564	$-0{,}0_8\,265$	— 0,000099	$36\,397_5$	36 395	273,22
300	— 0,00563	$-0{,}0_9\,200$	— 0,000034	$36\,395_5$	36 395	273,22
500	— 0,00562	$-0{,}0_{10}203$	— 0,000008	$36\,395_3$	36 395	273,22

Freilich ist eine nicht bedeutende Abweichung vom strengen Wert 273,22 bei niedrigen Temperaturen durch die bei der Zustandsgleichung gemachten Vereinfachungen verursacht.

Leningrad, Juli 1935.

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **95**, 252, 1935. — [2]) W. Jacyna, ebenda **91**, 349, 1934. — [3]) W. Jacyna, ebenda **92**, 661, 1934, Tabelle 4. Die dabei in der Tabelle 5 erhaltenen *wahren* α-Werte müssen bei 0° C mit den *mittleren* α_m-Werten identisch sein. Deshalb muß auch statt des unrichtigen Wertes $\alpha = 0{,}003465$ bei 0° C und 10^6 kg/m² der Wert $\alpha = \alpha_m = 0{,}003464$ stehen.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Ein neuer Effekt an Drähten mit Koronaentladung.

Von **A. Güntherschulze** und **H. J. Hesse** in Dresden.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1935.)

Wird ein dünner, waagerecht oder senkrecht lose zwischen zwei festen Punkten gespannter Draht gleichzeitig mit einer Koronaentladung und einem ihn erhitzenden Strom belastet, so gerät er in lebhafte Rotation um die Verbindungslinie der festen Punkte. Die Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit von der Amplitude des Drahtes, dem Luftdruck, der Belastungsstromstärke, der Koronaspannung und der Drahtlänge wird untersucht. Eine Theorie des Effektes wird gegeben, die durch die Versuchsergebnisse gestützt wird.

Daß bei starken mit Sprühen verknüpften Koronaentladungen der positive Leiter unter Umständen in kräftige Schwingungen gerät, ist bekannt. Z. B. schreibt Kühn[1]) darüber: „An einem kleineren Modell mit Sprühdrähten von 0,15 mm Durchmesser konnte schließlich einwandfrei nachgewiesen werden, daß die Gegenelektrode sprühen muß, damit es zum Schwingen des positiven Drahtes kommt. Es wurde hierzu nur ein positiver Draht ausgespannt und zunächst eine negative Kugel dem Draht langsam genähert bis zum Überschlag, wobei der positive Draht völlig in Ruhe blieb. Ersetzt man die Kugel durch eine Spitze, so fängt bei Näherung der Spitze ein Schwingen des positiven Drahtes an, sobald sich an ihr eine Spitzenentladung zeigt. Der schwingende Draht schwingt hierbei in einer seiner Eigenschwingungen."

„Bei Anwendung von Antennenlitze von 2,25 mm Durchmesser und 14 m Länge konnten Amplituden von maximal 15 cm beim Auftreten der Grundschwingung und einer Schwingungszahl von drei Schwingungen je Sekunde gemessen werden. Hierbei dauerte es etwa 5 bis 10 Minuten, bis der Draht nach Anlegen der Spannung seine maximale Amplitude erreicht hatte. Auf die Größe des Koronastromes hat die Schwingung des Leiters keinen meßbaren Einfluß."

„Auffällig ist, daß der positive Draht nicht auf den negativen Leiter hin- und zurückschwingt, sondern in einer dazu senkrechten Ebene. Diese Erscheinung gibt auch gleichzeitig die Erklärung für den ganzen Vorgang.

„Es ist bekannt, daß, wenn man einen horizontal ausgespannten Draht mit einem waagerecht gerichteten Luftstrom anbläst, der zum Draht un-

[1]) Erich Kühn, Koronaverluste bei hoher Gleichspannung. Dissertation Dresden, 1934.

gefähr senkrecht steht, dann der Draht in einer seiner Eigenschwingungen auf- und niederschwingt. Die Ursache ist die von Kármán entdeckte Ablösung von Luftwirbeln vom Draht, die auf diesen selbst einen Rückdruck senkrecht zur Anblaserichtung ausüben."

Der bei der Untersuchung von Hochspannungssicherungen zufällig entdeckte und im folgenden beschriebene neue Effekt hat mit diesen bekannten Schwingungen kaum etwas zu tun.

Gemäß Fig. 1 wird ein Pt-Draht von 0,1 mm Durchmesser und etwa $l = 30$ cm Länge, der durch Ausglühen möglichst weich gemacht ist, zwischen den beiden festen Punkten P und Q lose ausgespannt. Die festen Punkte werden durch die Enden von zwei Kupferdrähten von 2 mm Durchmesser gebildet, die fest eingespannt sind. An diese Drähte wird eine Akkumulatorenbatterie, ein Vorwiderstand, ein Amperemeter angeschlossen, so daß der Draht mit einem bekannten Strom belastet werden kann. Parallel zu PQ befindet sich ein zweiter Kupferdraht von 2 mm Durchmesser in

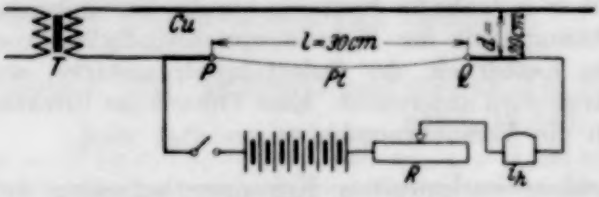


Fig. 1.

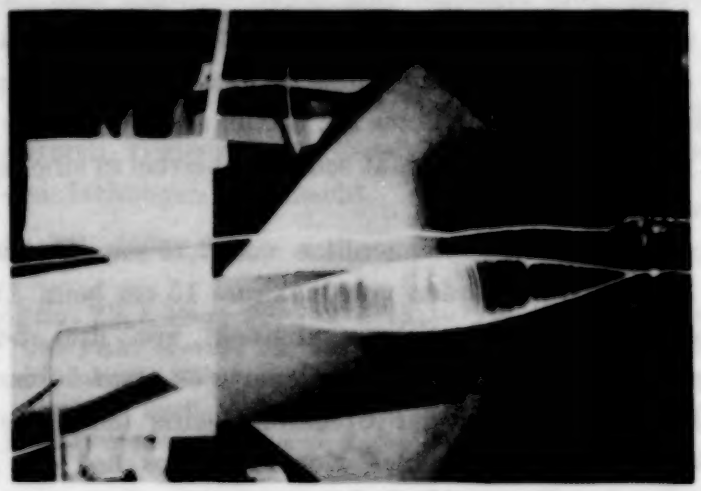


Fig. 2. Rotierender Pt-Draht von 0,1 mm Durchmesser, 38 cm Länge, Hochspannung 30 kV, Heizstrom 0,80 Amp., Abstand des Gegenpols 20 cm, Amplitude 63 mm, Belichtungsdauer 1,5 min.

etwa $d = 20$ cm Abstand, ob darüber, darunter oder seitlich, ist gleichgültig. Er dient als Gegenpol für die Koronaentladung, die durch den Hochspannungstransformator T erzeugt wird.

Wird jetzt entweder eine Koronaentladung von $u = 30$ kV oder eine Strombelastung des Pt-Drahtes von $i_h = 0{,}8$ Amp eingeschaltet, so bleibt

der Draht in Ruhe. Sobald jedoch beides gleichzeitig eingeschaltet wird, gerät er sofort in lebhafte Rotation um die Achse $P - Q$, wie Bild 2 zeigt.

I. Qualitative Untersuchung des neuen Effekts.

1. Der Effekt ist ungestört vorhanden, wenn der Draht in ein Glasrohr eingeschlossen ist, in dem seine Amplitude Platz hat, einerlei, ob das Glasrohr an den Enden offen oder geschlossen ist, wobei der Gegenpol sich außerhalb des Glasrohres befindet. Der Effekt rührt also nicht vom elektrischen Wind des Gegenpols her, wie die eingangs erwähnten Schwingungen.

2. Es ist gleichgültig, ob der den Draht durchfließende Belastungsstrom Gleichstrom oder Wechselstrom ist.

3. Wird in den Hochspannungskreis ein Hochvakuumglühkathodengleichrichter geschaltet, so rotiert der Draht ebenso gut, wenn er nur positive, wie wenn er nur negative Spannungsstöße erhält, jedoch langsamer als bei Wechselstrombelastung, ein Beweis, daß auch die Polarität der Korona gleichgültig ist. (Ob sich bei genauer Messung quantitative Unterschiede ergeben, bleibe dahingestellt.)

4. Es ist gleichgültig, ob der Draht horizontal oder vertikal ausgespannt ist.

5. In welchem Drehsinn der Draht rotiert, hängt von den Einschaltbedingungen ab. Bekommt er beispielsweise im Augenblick des Einschaltens der Hochspannung durch elektrostatische Anziehung eine Bewegung, so rotiert er im Sinne dieser ersten Bewegung weiter. Doch kann man ohne weiteres Rotation im entgegengesetzten Drehsinn erzielen, wenn man ihn unmittelbar vor dem Einschalten der Hochspannung in geeigneter Weise anstößt.

II. Theorie des Effekts.

Folgende Theorie des Effekts sei den quantitativen Versuchen vorangestellt, um als Leitfaden für sie zu dienen und an den Versuchen erprobt zu werden: Wird ein Draht von einer Koronaentladung umhüllt, so wandern die ungleichnamigen, in Fig. 3 links die positiven Ionen, auf ihn zu und werden alsbald an seiner Oberfläche neutralisiert. Die gleichnamigen, hier die negativen, wandern bis zum Gegenpol. Sie umhüllen also den Draht mit einer Raumladungswolke, die in seiner unmittelbaren Nähe am dichtesten ist. Zwischen ihr und der Ladung des Drahtes besteht eine kräftige Abstoßung. Solange diese symmetrisch verteilt ist, bleibt der Draht in Ruhe.

Die Koronastromdichte und infolgedessen die Dichte der gleichnamigen Ionen und die den Draht abstoßende Kraft ist bei gegebener Hochspannung um so größer, je geringer die Gasdichte. Die Gasdichte ist aber bei gegebenem

Gasdruck um so geringer, je höher die Temperatur des Gases. Damit sind alle Voraussetzungen für die Erklärung des Effekts gegeben.

Der Draht wird durch den Belastungsstrom erhitzt. Die Wärme geht durch Leitung auf die umgebende Luft über. Erhält jetzt der Draht im Augenblick des Einschaltens der Hochspannung z. B. durch elektrostatische Anziehung eine Bewegung in Richtung des Pfeiles in Fig. 3 rechts, so ist die Luft auf seiner Frontseite bei A kühler als auf seiner Rückseite bei B, wo die durch Entlangstreichen am Draht erhitzte Luft zusammenströmt. Folglich sind die Koronastromdichte, die Ionendichte, die abstoßende Kraft bei B größer als bei A. Es entsteht eine resultierende Abstoßungskraft, die in der Richtung der begonnenen Bewegung wirkt und den Draht in dieser Richtung weitertreibt. Dabei wird die Bewegung zunächst beschleunigt, weil die Temperaturdifferenz zwischen Frontseite und Rückseite und damit die treibende Kraft mit der Geschwindigkeit steigt. Konstante Geschwindigkeit wird erreicht, wenn die treibende Kraft gleich dem sich aus Luftwiderstand und Biegewiderstand zusammensetzenden Gesamtwiderstand ist. Durch die Verbindung dieser treibenden Kraft mit der Zentrifugalkraft ergibt sich die Rotationsbewegung des Drahtes um die Achse $P - Q$.

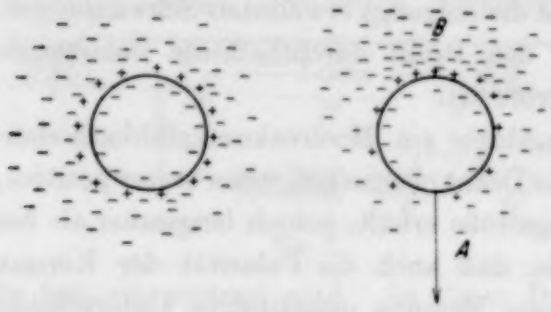


Fig. 3.

III. Quantitative Versuche.

Wie erwähnt, ist der Effekt sowohl bei horizontaler wie bei vertikaler Anordnung des Drahtes vorhanden. Beide Anordnungen haben ihre Vor- und Nachteile. Bei horizontaler Anordnung hängt der nicht eingeschaltete Draht zwischen P und Q in einer Form durch, die von der Rotationsform nicht allzu verschieden ist. Er braucht also beim Übergang in die Rotation seine Form nicht wesentlich zu ändern. Dafür wird seine Bewegung durch die Gravitation beschleunigt, wenn er abwärts, verzögert, wenn er aufwärts rotiert. Er rotiert also mit periodisch schwankender Geschwindigkeit. Endlich strömt die durch den Draht erwärmte Luft quer zum Draht und stört infolgedessen nicht die Längssymmetrie.

Bei vertikaler Anordnung hängt der nicht eingeschaltete Draht birnenumrißartig nach unten durch. Seine durch die Zentrifugalkraft bedingte

Rotationsumrißform nimmt er erst an, wenn die Rotation hinreichend schnell ist. Bei geringer Rotationsgeschwindigkeit ergeben sich Störungen. Andererseits fehlt die bei horizontaler Lage störende, durch die Gravitation hervorgerufene periodische Schwankung der Rotationsgeschwindigkeit. Dafür steigt aber jetzt die durch den Draht erwärmte Luft an ihm entlang. Die Luftdichte ist oben anders als unten. Der Draht ist seiner Länge nach unsymmetrisch belastet. In beiden Fällen ergibt sich eine untere Grenze für störungsfreie Messung der Rotationsgeschwindigkeit dadurch, daß die Zentrifugalkraft nicht mehr imstande ist, den Draht in seine Umrißform zu spannen. Beide Lagen wurden bei den Versuchen benutzt. Der Gegenpol lag stets dem Draht parallel.

Die Rotationsgeschwindigkeit wurde nach ziemlich schwierigen und nicht sehr erfolgreichen Versuchen, die Zahl der Umdrehungen unmittelbar mit Hilfe einer Stoppuhr zu zählen, mit Hilfe des für diesen Zweck hervorragend geeigneten Stroboskopes mit eingebautem Tachometer von Zeiss-Ikon bestimmt.

Als Amplitude A sei der größte Durchmesser des rotierenden Drahtes in der Mitte zwischen den beiden Enden P und Q bezeichnet. Sie wurde durch Anpeilen einer hinter dem rotierenden Draht befindlichen Skale mit Hilfe eines Fernrohres ermittelt. Die angegebenen Hochspannungen u sind sämtlich Effektivwerte. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde auf N Umdrehungen in der Minute umgerechnet.

Der Belastungsstrom i_h wurde auf den gewünschten Wert eingestellt, während der Draht an Hochspannung lag und rotierte. Das war nötig, weil der Draht durch die Rotation stark gekühlt wird, so daß der Heizstrom sich beim Einsetzen der Rotation ändert.

1. Amplitude A. a) Theoretische Erwartung: Wenn alle Größen außer der Amplitude konstant gehalten werden, sollte die treibende Kraft, folglich die Umfangsgeschwindigkeit, konstant sein, oder N umgekehrt proportional der Amplitude A.

$$A \cdot N = \text{const.}$$

Doch ist nicht zu erwarten, daß diese Beziehung genau erfüllt ist, erstens, weil der rotierende Draht die Luft in Bewegung setzt und diese bei großer Amplitude in anderer Weise auf den Draht rückwirkt als bei kleiner. Zweitens, weil die Biegearbeit sich nicht umgekehrt proportional der Amplitude verhält, wobei allerdings dahingestellt bleiben muß, welchen Anteil die Biegearbeit bei den weichen ausgeglühten Drähten an der Gesamtarbeit hat.

b) Versuche.

α) Vertikaler Draht:

Tabelle 1. 0,1 mm Pt-Draht, $l = 25$ cm; $d = 20$ cm (Abstand des Gegenpols), $u = 30$ kV, $i_h = 0{,}80$ Amp.

Å mm	N Umdrehungen pro Minute	$A \cdot N$	
11	2260	24 860	
15	1680	25 200	
21	1335	27 800	
31	957	29 700	
37	816	30 190	Mittel: 30 500
42,5	702	29 800	
47	642	32 170	
52,5	573	30 100	

β) Horizontaler Draht:

Tabelle 2. 0,1 mm Pt-Draht, $l = 38$ cm, $d = 20$ cm, $u = 30$ kV, $i_h = 0{,}80$ Amp.

Å mm	N Umdrehungen pro Minute	$A \cdot N$
20	2520	50 400
28	1722	48 300
40	1362	54 500
50	1127	56 350
60	924	55 400
73	804	58 700
	Mittel:	53 940

Beide Tabellen zeigen, daß das erwartete Gesetz $A \cdot N = \text{const}$ für größere Amplituden ziemlich gut erfüllt ist, während bei kleineren die Rotationsgeschwindigkeit etwas zu langsam ansteigt. Bei größeren, nicht zu sehr voneinander abweichenden Amplituden kann das Gesetz also dazu dienen, verschiedene Messungen auf gleiche Amplitude umzurechnen. Das ist im folgenden gelegentlich geschehen.

2. Luftdruck. Zur Messung des Einflusses des Luftdruckes wurde ein Pt-Draht von 0,1 mm Durchmesser senkrecht in einem sehr großen Rezipienten von 45 cm Durchmesser und 50 cm Höhe ausgespannt. Der Gegenpol befand sich außerhalb des Rezipienten in 35 cm Abstand vom Pt-Draht. Fig. 4 zeigt das Ergebnis. N nimmt mit dem Luftdruck beschleunigt ab und stürzt bei 120 mm Druck auf Null. Der Draht hört bei diesem Druck auf zu rotieren. Nach der Theorie ist das zu erwarten. Mit abnehmendem Luftdruck wird die Koronahülle um den Draht dicker und dehnt sich schließlich in Gebiete aus, in denen keine wesentliche Temperaturdifferenz mehr vorhanden ist. Dann fehlt die Unsymmetrie und damit die Antriebskraft. Der Draht kommt zur Ruhe.

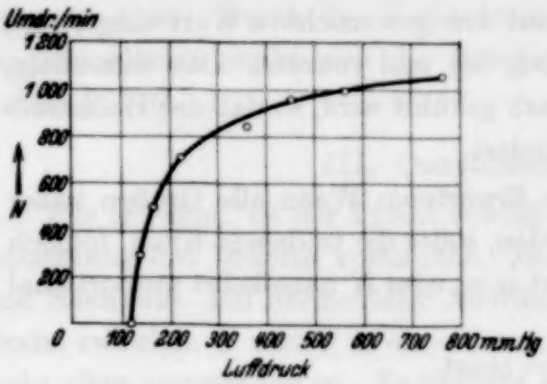


Fig. 4. Einfluß des Luftdruckes. 0,1 mm Pt-Draht, vertikal. $l = 25$ cm; $d = 35$ cm; $i_h = 0{,}80$ Amp.; $u = 30$ kV; $A = 30$ mm.

3. Belastungsstrom i_h und Drahtmaterial. a) Theoretische Erwartung: Wenn die Rotationsgeschwindigkeit durch die Temperatur des Drahtes

bedingt ist, so ist zu erwarten, daß sich bei verschiedenem Drahtmaterial gleiches N nicht ergibt, wenn die Ströme, sondern wenn die auf den Draht übertragenen Leistungen $i^2 \cdot r = u_h \cdot i_h$ gleich sind, wobei u_h die durch den Heizstrom i_h am Draht erzeugte Spannung ist. Eine nähere Überlegung zeigt wieder, daß dieses nur angenähert der Fall sein kann, weil erstens die Biegearbeit verschieden ist, zweitens aber vor allem, wenn der Temperaturkoeffizient der Drahtwiderstände verschieden ist, denn der Draht ist in

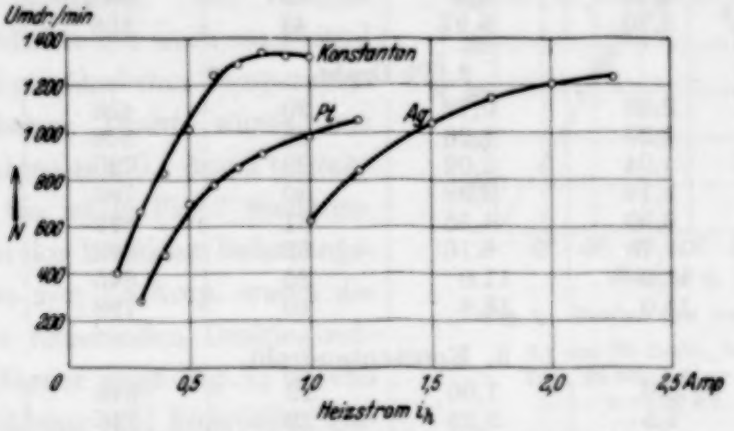


Fig. 5. Einfluß des Heizstromes und des Drahtmaterials. 0,1 mm Drähte, horizontal. $l = 38$ cm; $d = 20$ cm; $u = 30$ kV. N umgerechnet auf konstante Amplitude $A = 30$ mm.

der Mitte, wo seine Amplitude am größten ist, am kältesten, in der Nähe der Enden am heißesten. Je nach der Größe des Temperaturkoeffizienten ist die Temperaturverteilung zwischen Mitte und Enden und damit die Verteilung längs der Antriebskraft des Drahtes verschieden.

b) Versuche. Die Versuche wurden mit drei horizontalen Drähten von 0,1 mm Durchmesser und 38 cm Länge bei $u = 30$ kV und $d = 20$ cm aus den Materialien

Silber	$10^4 \cdot \varrho_{18} = 0{,}016$,	$\alpha = +4{,}1$
Platin	$0{,}105$,	$+3{,}9$
Konstantan	$0{,}50$,	$\pm 0{,}05$

durchgeführt.

Tabelle 3 und Fig. 5 und 6 zeigen die Ergebnisse.

Dabei bedeutet N_{30}, daß die Werte auf eine konstante Amplitude von 30 mm umgerechnet worden sind.

Fig. 5 zeigt, daß der Erwartung entsprechend bei Silber, das den kleinsten spezifischen Widerstand hat, die größten, bei Konstantan mit dem größten spezifischen Widerstand die kleinsten Ströme bei gleichem N

Tabelle 3.

i_h Amp.	u_h Volt	$i_h \cdot u_h$ Watt	A mm	N Umdrehungen pro Minute	N_{30} Umdrehungen pro Minute
		1. Ag-Draht.			
1,0	1,18	1,18	32	588	628
1,2	1,42	1,70	36	702	840
1,5	1,86	2,78	38	822	1040
1,75	2,24	3,92	40	858	1147
2,00	2,70	5,4	41	858	1207
2,25	3,10	6,97	43	858	1235
		2. Pt-Draht.			
0,30	2,40	0,72	20	426	284
0,40	3,20	1,28	25	576	478
0,50	4,04	2,02	29	720	695
0,60	5,14	3,08	30	780	780
0,70	6,50	4,55	31	822	848
0,80	7,70	6,16	32	852	908
1,00	11,0	11,0	35	845	982
1,20	15,0	18,0	40	798	1066
		3. Konstantandraht.			
0,20	5,0	1,00	22	546	402
0,30	7,5	2,25	28	726	675
0,40	10,1	4,04	31	800	827
0,50	12,6	6,30	35	848	1013
0,60	16,5	9,9	40	927	1234
0,70	18,3	12,8	41	943	1290
0,80	21,0	16,8	43	932	1337
0,90	23,9	21,5	47	847	1327
1,00	26,3	26,3	50	792	1320

nötig sind. Fig. 6 zeigt jedoch, daß N über der Belastung $i_h \cdot u_h$ aufgetragen nicht für alle drei Metalle zusammenfällt, sondern typische Unterschiede

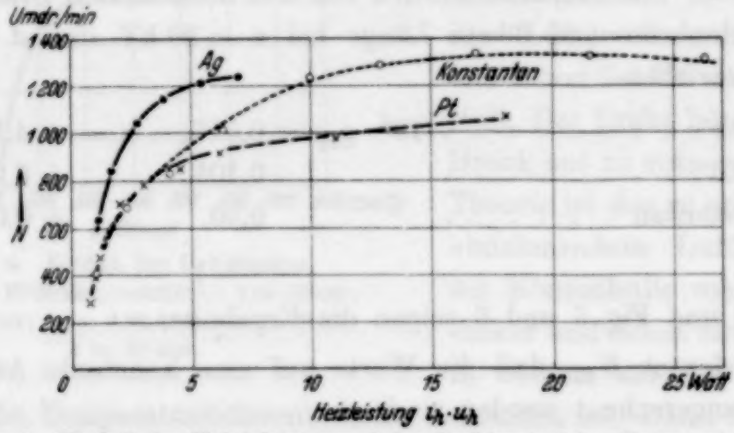


Fig. 6. Einfluß der Heizleistung und des Drahtmaterials. Daten wie Fig. 5.

bestehen, die durch die angegebenen Verschiedenheiten verursacht sein dürften. In allen Fällen steigt N, auf konstante Amplitude umgerechnet,

d. h. also die Umfangsgeschwindigkeit, stark verzögert mit der Belastung an. Der Luftwiderstand steigt mit einer höheren Potenz der Geschwindigkeit. In der Nähe der Rotglut nimmt N nach Durchlaufen eines Maximums wieder ab, wie Fig. 6 für Konstantan und die folgende Fig. 7 für einen vertikalen Pt-Draht zeigt. Diese Wiederabnahme erklärt sich zwanglos daraus, daß gemäß Fig. 4 N mit der Luftdichte abnimmt. Bei Rotglut ist die Luftdichte nur noch ein Drittel von der bei gewöhnlicher Temperatur. Bei vertikalem Draht wurde nur eine Aufnahme mit 0,1 mm Pt-Draht gemacht. Sie ist in Fig. 7 wiedergegeben. Bei der höchsten Belastungsstromstärke von 1,2 Amp. waren die Enden des rotierenden Drahtes rotglühend. Ferner zeigt Fig. 7, wieviel die Umrechnung auf konstante Amplitude ausmacht. Sie ist nötig, weil infolge der Verlängerung des Drahtes durch die Erwärmung die Amplitude mit der Belastung stark zunimmt.

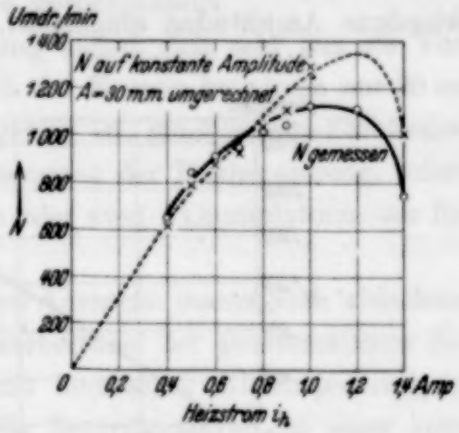


Fig. 7. Einfluß des Heizstromes.
0,1 mm Pt-Draht, vertikal.
$l = 25$ cm; $d = 35$ cm;
$u = 30$ kV.

4. Koronaspannung. Fig. 8 zeigt den Zusammenhang zwischen Koronaspannung und N an einem vertikalen Draht, der sich bei dem Versuch in dem großen Rezipienten (bei Atmosphärendruck) befand. Bei Fig. 9, die für einen horizontalen Draht gilt, ist die Spannung bis 50 kV getrieben. Noch höher zu gehen erschien bedenklich, weil die Versuche in einem nicht für Hochspannung eingerichteten Raum ausgeführt wurden. Beide Kurven zeigen typisch das Gleiche. Zunächst linearen Anstieg von N mit u, der rückwärts zur Nullinie verlängert seltsamerweise nicht durch die Koronaanfangsspannung, die bei der gewählten Anordnung bei etwa 10 kV liegt, sondern durch eine Spannung von 3 bis 4 kV geht. Beide Kurven haben bei 27,5 kV einen scharfen Knick, hinter dem sie nur noch sehr wenig

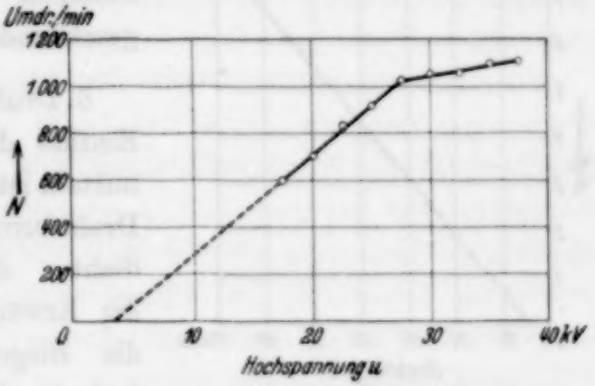


Fig. 8. Einfluß der Hochspannung.
0,1 mm Pt-Draht, vertikal. $l = 25$ cm;
$d = 20$ cm; $i_h = 0{,}80$ Amp.; $A = 30$ mm.

steigen. Vermutlich ändert sich hier die Form der Koronaentladung. Fig. 9 zeigt weiter, daß N oberhalb von 37,5 kV wieder stärker ansteigt.

5. Drahtlänge. Zur Ermittlung des Einflusses der Drahtlänge auf N wurden bei jeder Drahtlänge eines vertikalen Drahtes eine Anzahl verschiedene Amplituden eingestellt, N gemessen und die Produkte $N \cdot A$

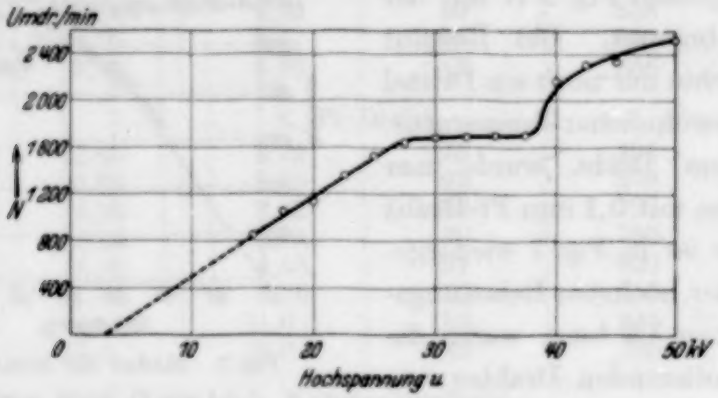


Fig. 9. Einfluß der Hochspannung.
0,1 mm Pt-Draht, horizontal. $l = 38$ cm; $d = 20$ cm: $i_h = 0{,}80$ Amp.; A 30 mm.

gemittelt. Die so für verschiedene Drahtlängen erhaltenen Mittelwerte sind in Fig. 10 eingetragen. Danach besteht bei vertikalen Drähten ein linearer, extrapoliert nahezu durch den Nullpunkt gehender Zusammenhang zwischen Drahtlänge und Rotationsgeschwindigkeit.

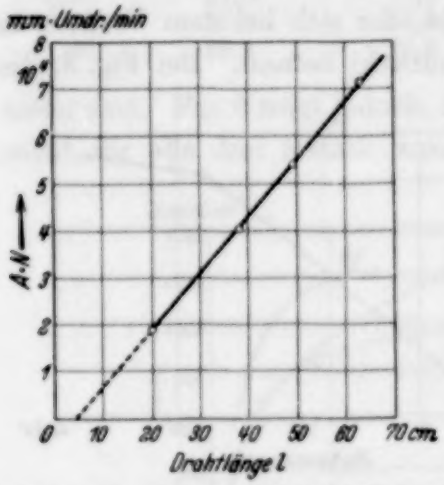


Fig. 10. Einfluß der Drahtlänge.
0,1 mm Pt-Draht, vertikal. $d = 20$ cm; $u = 30$ kV: $i_h = 0{,}80$ Amp.

6. Drahtdurchmesser. Den spezifischen Einfluß des Drahtdurchmessers zu ermitteln ist schwierig, weil sich mit dem Drahtdurchmesser die Koronastromdichte, die Erhitzung des Drahtes, die Erwärmungsverhältnisse der Luft, die Biegearbeit, d. h. nahezu alles ändert. Es sei deshalb nur erwähnt, daß die Erscheinungen an Pt-Drähten von 0,2 und 0,3 mm Durchmesser ebenso gut vorhanden waren wie bei 0,1 mm. Da aber offenbar die Spannung in demselben Maße vergrößert werden muß, wie der Drahtdurchmesser, wenn vergleichbare Werte erhalten werden sollen und da schon bei dem 0,1 mm-Pt-Draht 50 kV angewandt worden waren, hätten

für den 0,3 mm-Draht Spannungen bis 150 kV benutzt werden müssen. Andererseits traten bei Drähten von nur 0,03 mm Durchmesser Schwierigkeiten dadurch auf, daß die Drähte stets rissen, sobald ihnen die zum Rotieren erforderliche Belastung zugemutet wurde. Deshalb wurden die Versuche über den Einfluß der Drahtstärke zurückgestellt.

7. *Schlußbemerkung.* Die Erscheinung eignet sich sehr gut als Vorlesungsversuch. Da der Energieverbrauch der Korona bei einem nur 20 cm langen Draht von 0,1 mm Durchmesser gering ist, genügen eine Elektrisiermaschine oder ein Induktorium zur Erzeugung der Hochspannung, sofern sie nur mindestens 20 kV geben, und ein oder zwei Akkumulatoren zur Erzeugung des Belastungsstromes.

Offenbar lassen sich die geschilderten Versuche mannigfach abändern. So dürfte es sich zur weiteren Herausarbeitung der gesetzmäßigen Zusammenhänge empfehlen, die Korona mit konstanter Gleichspannung zu erzeugen und den rotierenden, durch die Zentrifugalkraft zu einer komplizierten Kurve gebogenen Draht durch einen möglichst starren, zwischen Spitzen gelagerten Drahtrahmen zu ersetzen, so daß die Amplitude über die ganze Länge die gleiche ist. Ferner dürfte die Untersuchung des Einflusses der Gasart von Interesse sein. Es ist beabsichtigt, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

Wärmekapazität, Entropie und freie Energie der Dämpfe des Schwefels S_2 bei Temperaturen zwischen 100 und 5000° K.

Von **I. Godnew** und **A. Sswerdlin** in Iwanowo.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juli 1935.)

Die spektroskopische Interpretation der Molekel S_2 wird erörtert. Auf Grund spektroskopischer Ermittelungen werden Wärmekapazität, Entropie und $F^* - E_0^*/T$ der Dämpfe des Schwefels S_2 in ideellem Gaszustande bei zwischen 100 und 5000° K liegenden Temperaturen berechnet. Der von uns gefundene Wert $F^* - E_0^*/T$ stimmt mit der Ermittelung von Montgomery und Kassel überein.

§ 1. Die genauen Werte der thermodynamischen Funktionen der Dämpfe des Schwefels S_2 sind bis vor kurzem noch nicht bestimmt worden. Erst in letzter Zeit haben Montgomery und Kassel[1]) die Berechnung der freien Energie der Dämpfe S_2 bei konstantem Druck unternommen. Das Fehlen genauer Werte für Wärmekapazität und Entropie der Dämpfe von S_2 veranlaßte uns, die vorliegende Studie zu unternehmen, die eine Berechnung dieser Werte auf spektroskopischer Grundlage in weiten Temperaturgrenzen zum Zwecke hat, und somit die Lücke in der Erforschung des thermodynamischen Verhaltens des Schwefeldampfes ausfüllen soll.

§ 2. Wir verfügen gegenwärtig über eine Anzahl erprobter Methoden, die auf Grund genauer spektroskopischer Bestimmungen die Wärmekapazität, Entropie, freie Energie und andere thermodynamische Funktionen der ein-, zwei- und mehratomigen Gase festzustellen erlauben[2]).

Johnston und seine Mitarbeiter[3]) haben kürzlich eine Reihe thermodynamischer Berechnungen an NO, O_2, O, OH, CO, N_2 und verschiedenen Modifikationen des Wasserstoffs ausgeführt. Trautz und Ader[4]) haben die Wärmekapazität der Gase N_2, O_2, atmosphärischen Luft, Cl_2, Cl und die rotatorische Wärmekapazität von H_2O berechnet. Die ersten Berechnungen für NO, O_2, O und OH von Johnston und seinen Mitarbeitern sind nach der mühevollen Methode der unmittelbaren Summierung ausgeführt worden.

---

[1]) C. Montgomery u. L. Kassel, Journ. Chem. Phys. **2**, 417, 1934. — [2]) H. Zeise, ZS. f. Elektrochem. **39**, 758, 895, 1933; **40**, 662, 885, 1934. — [3]) H. Johnston u. A. Chapman, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 153, 1933; H. Johnston u. M. Walker, ebenda **55**, 172, 187, 1933; H. Johnston u. D. Dawson, ebenda **55**, 2744, 1933; H. Johnston u. C. Davis, ebenda **56**, 271, 1934; vgl. W. Giauque u. J. Clayton, ebenda **55**, 4875, 5071, 1933; C. Davis u. H. Johnston, ebenda **56**, 1045, 1934; H. Johnston u. E. Long, Journ. Chem. Phys. **2**, 389, 710, 1934. — [4]) M. Trautz u. H. Ader, ZS. f. Phys. **89**, 1, 12, 15, 1934.

Wie Johnston und Davis (l. c.) nachträglich gefunden haben, läßt sich die Berechnung der genannten Größen vereinfachen, wenn man unter gewissen Bedingungen Näherungsformeln zu Hilfe nimmt, die sich aus den Formeln von Giauque und Overstreet[1]) ergeben.

Nach den letztgenannten Autoren lassen sich die Zustandssumme und ihre Ableitungen für die Schwingungen und Rotationen ohne weiteres berechnen.

Weitere wichtige Schritte auf dem Wege zur Vereinfachung der Berechnungen sind von Kassel[2]), Gordon und Barnes[3]) gemacht worden, die zu Näherungsformeln gelangten, die die Gesamtsumme der Zustände in Form einer Reihe durch die vibratorischen und rotatorischen Quantenzahlen auszudrücken gestatten.

§ 3. Zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen dienen[4]) folgende Gleichungen:

$$C_v^* = \frac{3}{2} R + \frac{R}{k^2 T^2}\left[\frac{\Sigma C}{\Sigma A} - \left(\frac{\Sigma B}{\Sigma A}\right)^2\right], \tag{1}$$

$$S^* = \tfrac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \tfrac{3}{2} R \ln M + \tfrac{5}{2} R - 7{,}267 + R\left[\ln \Sigma A + \frac{1}{kT}\frac{\Sigma B}{\Sigma A}\right], \tag{2}$$

$$F_p^* = E_0^* + \tfrac{5}{2} R T - T S_T^* - R T \ln \Sigma A. \tag{3}$$

Hier bedeuten:

R die Boltzmannsche Konstante,

T die absolute Temperatur (° K),

M das Molekulargewicht,

C_v die molekulare Wärmekapazität bei konstanten Volumen,

S^* die Entropie,

S_T^* die Entropie der translatorischen Bewegung [die Summe der ersten fünf Summanden der Formel (2)],

F_p^* die freie Energie bei konstantem Druck.

Die Größen S^*, F_p^* und C_v^* beziehen sich auf den ideellen Gaszustand und sind mit dem Index * versehen.

Die Formeln (1), (2) und (3) setzen voraus, daß die Molekeln nach den Quantenzuständen geordnet sind, gemäß dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz.

---

[1]) W. Giauque u. R. Overstreet, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 1731, 1932. — [2]) L. Kassel, Phys. Rev. (2) **43**, 364, 1933; Journ. Chem. Phys. **1**, 576, 1933. — [3]) A. Gordon u. C. Barnes, ebenda **1**, 297, 1933. — [4]) W. Giauque, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 4808, 1930; H. Johnston u. A. Chapman, l. c.; H. Zeise, l. c.

Die Größen A, B und C ergeben sich aus den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} A &= P_i e^{-\frac{E_i}{kT}}, \\ B &= E_i P_i e^{-\frac{E_i}{kT}}, \\ C &= E_i^2 P_i e^{-\frac{E_i}{kT}}, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

in denen E_i die diskrete Energie der Molekel bedeutet. Die Summierung in den Formeln (1), (2) und (3) geschieht über alle Quantenzustände des Moleküls. Für thermodynamische Berechnungen eignet sich die Größe $F_p^* - E_0^*/T$ mehr als die der freien Energie F_p^*. Aus der Formel (3) folgt:

$$\frac{F_p^* - E_0^*}{T} = \frac{5}{2} R - S_T^* - R \ln \Sigma A. \tag{5}$$

§ 4. Die genaue Analyse des Spektrums S_2, die Christy und Naude[1]) ausgeführt haben, gestattet die Bestimmung der Energie E_i, die für die Berechnung der Größen (4) notwendig ist. Der Normalzustand des Moleküls S_2 ist der $^3\Sigma_g^-$-Zustand.

Aus den von Christy und Naude ermittelten Größen für die vibratorische Energie des normalen Zustandes ergibt sich die Formel:

$$E_{\text{vib}} = hc\,[727{,}4\,(v + \tfrac{1}{2}) - 2{,}91\,(v + \tfrac{1}{2})^2], \tag{6}$$

in der die vibratorische Quantenzahl v die Werte 0, 1, 2, 3, 4 ... annimmt.

Die rotatorische Energie des $^3\Sigma_g^-$-Zustandes ergibt sich aus der Formel:

$$E_{\text{rot}} = hc\,[B_v\,(k+1)\,k + D_v\,(k+1)^2\,k^2 + f_i], \tag{7}$$

in der

$$B_v = 0{,}409 - 0{,}0007\,(v + \tfrac{1}{2})\ \text{cm}^{-1}, \tag{8}$$

$$D_v = -5{,}2 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}^{-1},$$

und f_i die Funktion ist, welche die Spaltung des Rotationsniveaus in drei F_1, F_2, F_3 angibt.

Unter Verwendung der von Kramers[2]) gefundenen Werte für die Funktion f_i haben Naude und Christy für die Niveaus F_1, F_2, F_3 folgende Formeln erhalten:

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= \mathfrak{S}\,k - \epsilon \\ f_2 &= 2\epsilon - \mathfrak{S} \\ f_3 &= -\epsilon - \mathfrak{S}\,(k+1) \end{aligned}\right\}, \tag{9}$$

in denen $\mathfrak{S}$ und ϵ Konstanten bedeuten.

[1]) S. M. Naude u. A. Christy, Phys. Rev. (2) **37**, 490, 1931; A. Christy u. S. M. Naude, ebenda, S. 903. — [2]) H. Kramers, ZS. f. Phys. **53**, 422, 429, 1929.

Die Quantenzahl k nimmt die Werte 1, 3, 5, 7, 9 ... an. Das Fehlen der variablen Niveaus im Spektrum S_2 bedingt die Annahme des Kernspins gleich Null.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Christy und Naude finden in den Arbeiten von Swings[1]) und Hubin[2]) ihre Bestätigung. Bei der Berechnung der thermodynamischen Funktionen ist es bequemer, die Berechnung der Energie auf den Zustand $v = 0$ zu beziehen.

In diesem Falle erhält man:

$$E_{vib} + E_{rot} = hc \{[(0{,}40865 - 0{,}0007\, v)\, k\,(k+1) - 5{,}2 \cdot 10^{-7}\, k^2\,(k+1)^2 + f_i] + [724{,}5\, v - 2{,}91\, v^2]\}. \quad (10)$$

Die Formel (10) haben wir zur Bestimmung der vibratorischen und rotatorischen Energien benutzt, die Größen $\Im$ in $f_i = -0{,}1\ cm^{-1}$. Die Konstante ϵ, deren Größe unbestimmt ist, blieb in unseren Berechnungen wegen ihrer Kleinheit unberücksichtigt.

§ 5. Unsere Berechnungen wurden nach der Methode der unmittelbaren Summierung ausgeführt.

Für die statistischen Gewichte P_i, die verschiedenen Energieniveaus entsprechen, haben wir die Formel benutzt:

$$P_i = (2J + 1), \quad (11)$$

in der $J = k + 1, k, k - 1$ für die Niveaus F_1, F_2, F_3 gesetzt wurden. Um rechnerische Arbeit bei der Ermittelung der Größen $\sum_v A$, $\sum_v B$, $\sum_v C$, die zu den vibratorischen Niveaus $v = 1, 2, 3$ usw. gehören, zu sparen, haben wir Näherungsformeln benutzt, die den Formeln von Johnston und Chapman[3]) äquivalent sind:

$$\sum_{v+1} A = e^{-\frac{\epsilon_v}{kT}} \sum_v A, \quad (12)$$

$$\sum_{v+1} B = e^{-\frac{\epsilon_v}{kT}} \left(\sum_v B + \epsilon_v \sum_v A,\right) \quad (13)$$

$$\sum_{v+1} C = e^{-\frac{\epsilon_v}{kT}} \left[\sum_v C + 2\epsilon_v \sum_v B + \epsilon_v^2 \sum_v A\right]; \quad (14)$$

in ihnen stellt ϵ die Differenz der vibratorischen Energie zweier benachbarter Niveaus dar:

$$\epsilon = hc\,[\nu_{v+1} - \nu_v]. \quad (15)$$

[1]) P. Swings u. A. Legros, Bull. Acad. Belg. (5) **17**, 808, 1931; P. Swings, ebenda, S. 956, 972, 1095. — [2]) M. Hubin, ebenda (5) **19**, 770, 1933. — [3]) H. Johnston u. A. Chapman, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 160, 1933.

Die Formeln (12) bis (14) beruhen auf der Voraussetzung, daß für höhere vibratorische Energieniveaus $B_{v+1} \approx B_v$ angenommen werden darf. Die Verwendbarkeit der Formeln (12) bis (14) haben wir für verschiedene Temperaturen rechnerisch nachgeprüft; so sind z. B. für die Temperatur $T = 700^0$ K in der Tabelle 1 die Werte ΣA, $\Sigma B/kT$ und $\Sigma C/k^2T^2$ aufgenommen, die durch unmittelbare Summierung bzw. nach den Formeln (12) bis (14) berechnet wurden. Die Resultate stimmen ziemlich gut überein, was die Verwendung der Formeln (12) bis (14) rechtfertigt. Der überwiegende Teil der Berechnungen (Tabelle 3) ist unter Berücksichtigung der Triplettaufspaltung ausgeführt worden.

Tabelle 1.

v	ΣA		$\Sigma B/kT$		$\Sigma C/(kT)^2$	
	Gefunden durch unmittelbare Summierung	Berechnet nach der Formel (12)	Gefunden durch unmittelbare Summierung	Berechnet nach der Formel (13)	Gefunden durch unmittelbare Summierung	Berechnet nach der Formel (14)
0	1800,441	—	1799,138	—	3622,580	—
1	412,470	411,400	1021,688	1019,454	2941,972	2941,253
2	95,357	95,116	375,836	374,983	1573,326	1574,303

Die Berechnungen können wesentlich vereinfacht werden, wenn die drei Niveaus F_1, F_2, F_3 in eines vereinigt werden mit dem Gewicht

$$P_i = 3\,(2\,k + 1), \tag{16}$$

was durchaus zulässig ist, da die Energien der drei Niveaus sehr wenig verschieden sind. In diesem Falle wird die Berechnung ähnlich wie für das Molekül mit einem $^1\Sigma$-Zustand vorgenommen. Die Rechtfertigung solcher Berechnung ergibt sich aus der Tabelle 2, in der ein Vergleich der Resultate nach beiden Methoden bei 700^0 K durchgeführt ist. Die Größen der Konstanten sind den Inter. Crit. Tabl.[1]) entnommen.

Tabelle 2.

	Die drei Σ-Komponenten			Die drei Σ-Komponenten	
	zusammengefaßt	einzeln		zusammengefaßt	einzeln
ΣA	2335,635	2336,149	C_p^*	8,646	8,652
ΣB	3370,008	3368,343	S^*	60,913	60,912
ΣC	9186,438	9188,670	F^*	53,079	53,080

Mit Hilfe der oben beschriebenen Regeln sind die Berechnungen ΣA, ΣB und ΣC für Temperaturen von 100 bis 5000^0 K ausgeführt worden.

[1]) Intern. Crit. Tabl. I. S. 16.

Die rotatorischen und vibratorischen Niveaus des Elektronenzustandes $^3\Sigma_u^-$, die um mehr als 32251 cm^{-1} höher liegen, haben wegen der Kleinheit des Faktors $e^{-\frac{E}{kT}}$ keinen Einfluß auf die Werte ΣA, ΣB und ΣC. Bei der Berechnung dieser Summen ist eine beträchtliche Anzahl von Termen zu berücksichtigen. So sind z. B. bei $T = 1000^0$ K für das Niveau $v = 0$ 100 Rotationsterme und für ΣA, ΣB und ΣC 12 Vibrationsterme berücksichtigt.

Für $T = 5000^0$ K sind diese Zahlen entsprechend gleich 150 und 69.

Mit den gefundenen ΣA, ΣB, ΣC wurden nach den Formeln (1), (2) und (5) die Wärmekapazität C_p^*, Entropie S^* und $F_p^* - E_0^*/T$ berechnet. Die Ergebnisse sind in cal/grad · mol in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

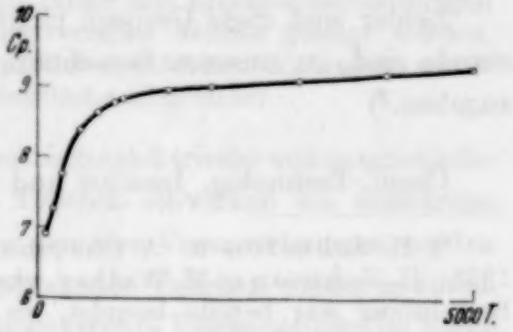


Fig. 1.

Der Zusammenhang der Wärmekapazität mit der Temperatur ist in Fig 1 dargestellt. Der Spinanteil der Entropie ist gleich Null. Die Entropie bei 298,1° K beträgt 53,85 cal/grad · mol (interpoliert).

Tabelle 3.

T^0 K	Von uns berechnet			Von Kassel berechnet
	C_p^*	S^*	$\frac{F_p^* - E_0^*}{T}$	$\frac{F_p^* - E_0^*}{T}$
100	6,955	45,973	— 39,024	—
200	7,259	50,865	— 43,853	—
298,1	—	53,846	— 46,680	— 46,690
300	7,763	53,909	— 46,729	— 46,736
500	8,376	58,042	— 50,487	— 50,495
700	8,652	60,912	— 53,080	— 53,085
900	8,778	63,103	— 55,073	— 55,079
1000	8,823	64,028	— 55,923	— 55,929
1500	8,938	67,634	— 59,266	— 59,273
2000	8,997	70,214	— 61,695	— 61,705
3000	9,081	73,882	— 65,186	— 65,200
4000	9,177	76,509	— 67,704	— 67,722
5000	9,247	78,566	— 69,643	— 69,701

Die vierte Spalte der Tabelle 3 enthält die Werte $F^* - E_0^*/T$, wie sie Montgomery und Kassel mit Hilfe der Kasselschen Näherungsmethode ermittelt haben; die spaltende Wirkung der rotatorischen Zustände auf F_1, F_2, F_3 wurde außer acht gelassen. Die gute Übereinstimmung

dieser Größen bestätigt die Richtigkeit der Kasselschen Näherungsmethode.

Die Ungenauigkeit der Werte für thermodynamische Funktionen, die spektroskopisch ermittelt worden sind, ist durch die Genauigkeitsgrenzen der spektroskopischen Konstanten bedingt, wie Johnston und seine Mitarbeiter[1]) gezeigt haben.

Leider sind diese Grenzen nicht genau bekannt, so daß wir nicht imstande sind, in unseren Berechnungen die Werte dieser Fehler genau anzugeben.[2])

Chem.-Technolog. Institut und H. K. L.-Schule.

---

[1]) H. Johnston u. A. Chapman, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 169, 1933; H. Johnson u. M. Walker, ebenda, S. 183. — [2]) Der größte Teil unserer Berechnung war bereits beendet, als in Phys. Rev. (2) **46**, 1025, 1934 ein Brief von R. Badger erschien, in der dieser Forscher zu dem Schluß kommt, daß die Analyse von Naude und Christy nicht die einzig mögliche ist. Nach der neuen Analyse bekommen die Konstanten in der Formel für die rotatorische Energie eine etwas andere Größe (vgl. P. Cross, Journ. Chem. Phys. **3**, 168, 1935).

Ionenoptische Abbildungen mit elektrischen Linsen.

Von **Jørgen Koch** und **Wilhelm Walcher** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1935.)

Durch ein elektrisches Linsensystem wurden Blenden mit Hilfe von Kaliumionenstrahlen abgebildet und die erhaltenen Bilder mit Elektronenabbildungen verglichen. Durch magnetische Ablenkungsversuche konnte gezeigt werden, daß die Abbildung durch schwere positive Teilchen entsteht. Außerdem wurde eine ionenemittierende Oberfläche abgebildet.

Busch[1]) hat gezeigt, daß axialsymmetrische elektrische und magnetische Felder auf bewegte elektrisch geladene Teilchen einwirken wie anisotrope optische Medien auf Lichtstrahlen. Unter gewissen Voraussetzungen werden durch solche Felder von einem Punkt ausgehende Teilchen wieder in einem Punkt vereinigt, in der Form, daß achsensenkrechte Flächenstücke im Sinne der geometrischen Optik punktweise ineinander abgebildet werden. Diese Eigenschaft der besprochenen Felder wurde von verschiedenen Autoren[2]) dazu benutzt, elektronenemittierende Flächen und mit Elektronen durchstrahlte und bestrahlte Gegenstände abzubilden (Elektronenmikroskop).

Schon frühzeitig wurde darauf hingewiesen, daß es auch möglich sein müßte, mit Ionen entsprechende Abbildungen zu erzielen[3]). Die Durchführung dieses Gedankens scheiterte jedoch an der geringen Ausbeute der damals zur Verfügung stehenden Ionenquellen und deren starker Gasabgabe. Nachdem der eine von uns[4]) eine Ionenquelle von genügender Ergiebigkeit gebaut hatte, war es uns möglich, entsprechende Versuche durchzuführen. Beim Elektronenmikroskop unterscheidet man zwischen elektrischen und magnetischen Linsen, die für Abbildungen mit Elektronen gleichwertig sind. Als Linsen für Ionenstrahlen kommen jedoch praktisch nur elektrische Potentialfelder in Betracht. Teilchen mit gleicher Energie, also gleicher Beschleunigungsspannung, durchlaufen bekanntlich im elektrischen Feld identische Bahnen unabhängig von ihrer Masse. Sollen hingegen im magnetischen Felde Elektronen und Ionen gleiche Bahnen durchlaufen, so muß entweder das Feld im Verhältnis $\sqrt{m_{\text{ion}}/m_{\text{el}}}$ vergrößert oder die Beschleunigungsspannung im Verhältnis der Massen verringert werden. Der erste Fall ist wegen der Dimensionierungsschwierigkeiten der

[1]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; Arch. f. Elektrotechn. **18**, 583, 1927. — [2]) Siehe die zusammenfassende Darstellung von E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik. Berlin, Jul. Springer, 1934. — [3]) M. Knoll u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **78**, 318, 1932. — [4]) Vgl. die später erscheinende Arbeit über derartige Ionenquellen von J. Koch.

Spulen kaum realisierbar, der zweite unzweckmäßig wegen der niedrigen Spannung, wenn man Fluoreszenzschirme zum Sichtbarmachen des Bildes verwenden will. Ein Kompromiß zwischen beiden Fällen führt auch nicht zum Ziele.

Für die vorliegenden Versuche wurde die von Knoll[1]) beschriebene Anordnung mit elektrischen Rohrlinsen verwendet (Fig. 1)[2]). Ein Zylinder ist in drei Teile geteilt; die beiden äußeren Teilstücke werden auf gleiches

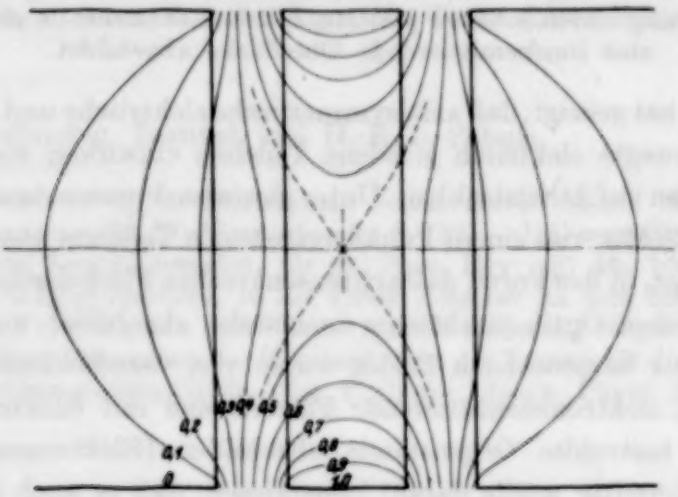


Fig. 1. Elektrische Rohrlinse mit Potentialfeld.

Potential gelegt, während das mittlere ein von diesem verschiedenes Potential erhält. Das Feld einer derartigen Anordnung ist ebenfalls in Fig. 1 wiedergegeben, es hat Ähnlichkeit mit dem einer Dreielektroden-Lochscheibenlinse.

Den Aufbau der Apparatur zeigt Fig. 2. Die Kupferzylinder Z_1, Z_3, Z_5 lagen auf dem Beschleunigungspotential (in den Versuchen etwa — 5000 Volt gegen die geerdete Anode), Z_2, Z_4 erhielten je ein variables Potential, das zwischen diesem und Erdpotential lag. Die von der Anode emittierten

---

[1]) M. Knoll, Arch. f. Elektrotechn. **28**, 1, 1934. Herr Dr. Knoll machte uns freundlicherweise auf die Verwendbarkeit dieser Linsenanordnung für ionenoptische Abbildungen aufmerksam; dem Röhrenlaboratorium Telefunken danken wir für die Überlassung der entsprechenden Röhre. — [2]) Das Feldbild Fig. 1 ist genauer als das in Arch. f. Elektrotechn. (Bild 2) wiedergegebene. Nach Mitteilung von Herrn Dr. Diels, der beide Feldbilder im elektrolytischen Trog aufgenommen hat, sind die Minima in der Nähe des Potentialsattels so flach, daß genaue Messungen nur in einem völlig ruhigen Raum durchführbar sind. Ein solcher stand bei Aufnahme des Bildes 2 im Arch. f. Elektrotechn. nicht zur Verfügung. Eine exakte Messung der Niveaulinien durch den singulären Punkt, die miteinander einen Winkel von 70° bilden sollen, ist selbst bei Erfüllung dieser Voraussetzung nicht möglich.

Ionen wurden durch Linse 1 (Z_1, Z_2, Z_3) auf eine Blende B (abzubildendes Objekt) gesammelt (Kondensorlinse). Linse 2 (Z_3, Z_4, Z_5) vereinigt die durch die Blendenlöcher laufenden Ionen auf einem Leuchtschirm L (Abbildungslinse). Dort wurde bei richtiger Wahl der Spannung, d. h. der Brennweite der Linse 2, ein Bild der Blende erzeugt. Die Seitenwände

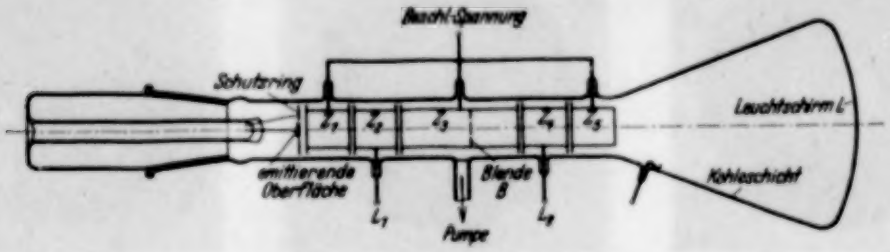


Fig. 2. Versuchsanordnung.

des Kolbens, der den Leuchtschirm trug, waren mit einer Kohleschicht überzogen, die auf dem Beschleunigungspotential lag, die Ionen liefen also nach Verlassen des Zylinders Z_5 in einem feldfreien Raum. Zur Bestimmung der Größe des Bildes war außen über die Kolbendecke ein Drahtkreuz gespannt (siehe die Abbildungen): der Abstand der beiden parallelen Drähte betrug 3 cm.

Fig. 3. Zweilochblende (nat. Größe).

Die Evakuierung des Gefäßes erfolgte mit einer zweistufigen Stahlpumpe. Ein gutes Vakuum war von großer Bedeutung, da Streuung der Ionen am Gas die Abbildung unmöglich machte. Der Aufbau und die Herstellung der Anoden wird später beschrieben (vgl. Anm. 4). Ein Quadratzentimeter der Oberfläche lieferte einen Ionenstrom von mehr als 10^{-5} Amp. über viele Stunden. Es wurden ausschließlich Kaliumionen verwendet: eine massenspektroskopische Untersuchung ergab eine Reinheit derselben von über 99%.

Abbildung einer Zweilochblende. Zunächst wurde die in Fig. 3 dargestellte Zweilochblende an die Stelle B gebracht und abgebildet. Fig. 4 zeigt das Ionenbild[1]). Zum Nachweis der positiven Ladung und der großen Masse der abbildenden Teilchen wurde etwa in der Mitte des Kolbens ein großer Elektromagnet aufgestellt, derart, daß die Kraftlinien senkrecht

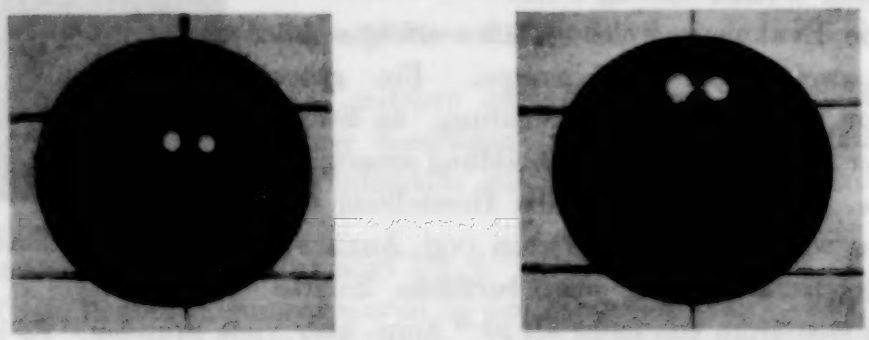
[1]) Die erhaltenen Negative waren sehr kontrastreich, der Kontrastumfang des Papiers reichte aber nicht aus, um Drahtkreuz und Ionenbild zugleich wiederzugeben. Deshalb wurde beim Vergrößern nach einer allgemeinen kurzen Vorbelichtung die Umgebung des Ionenbildes mit einer kreisrunden Blende abgedeckt und dann bis zum richtigen Kontrast im Bild weiter belichtet.

zu den Bahnen der Ionen verliefen. In Fig. 4a ist dieser stromlos, in Fig. 4b wird er von $I_m = 3$ Amp., in Fig. 4c von $I_m = 8{,}4$ Amp. durchflossen. Die Verschiebung des Bildes erfolgte im richtigen Sinne in bezug auf die

a) Ohne Magnetfeld. b) Mit Magnetfeld ($I_m = 3$ Amp.). c) Mit Magnetfeld ($I_m = 8{,}4$ Amp.).

Fig. 4. Abbildung der Zweilochblende mit Ionen.

Richtung der Kraftlinien und des Stromes. Bei diesen Abbildungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 5200 Volt verwendet, an der Linse L_2 lag eine Spannung von 1650 Volt. Durch Veränderung der Linsenspannung konnte leicht festgestellt werden, daß eine „Abbildung" vorlag; die Punkte wurden unscharf und schließlich ganz diffus. Fig. 5 zeigt zum Vergleich



a) Ohne Magnetfeld. b) Abgelenkt durch einen kleinen permanenten Magneten (Kraftlinienrichtung entgegengesetzt wie in Fig. 4b, c).

Fig. 5. Abbildung der Zweilochblende mit Elektronen.

eine Abbildung dieser Zweilochblende mit Elektronen (an Stelle der Anode wurde hierzu eine Wolframspirale eingesetzt). Fig. 5a gibt das unabgelenkte Bild, bei Fig. 5b wurde ein kleiner permanenter Magnet in einiger Entfernung vom Glaskolben aufgestellt. Hierbei verliefen die Kraftlinien entgegengesetzt denen bei den Ionenabbildungen Fig. 4b, c so daß die Ablenkung in gleicher Richtung wie dort erfolgte. Beim Vergleich der Fig. 4 und 5 fällt die verschiedene Vergrößerung auf, worauf weiter unten eingegangen wird.

Blende mit 25 Löchern. Danach wurde eine Blende mit 25 Löchern abgebildet. Fig. 6 zeigt eine Kontaktkopie der Blende und die Abbildung der Blende mit Ionen und Elektronen. Bei der Ionenabbildung ist die rechte

a) Blende mit 25 Löchern (nat. Größe). b) Abbildung mit Ionen. c) Abbildung mit Elektronen.

Fig. 6.

Vertikalreihe und die oberste Horizontalreihe nur schwach ausgeleuchtet. Der Schleier in der Mitte des Ionenbildes dürfte von Streuionen herrühren, deren Intensität natürlich dort am größten ist.

Wieder fällt die verschiedene Vergrößerung beim Ionen- und beim Elektronenbild auf. Zwei Effekte können für diese höhere Vergrößerung des Ionenbildes verantwortlich gemacht werden. Bei gleicher Stromdichte ist die Raumladung im Strahl für Kaliumionen wegen ihrer geringen Geschwindigkeit etwa 270mal so groß wie bei Elektronen. Das hat erstens eine Veränderung des in Fig. 1 dargestellten Potentialfeldes zur Folge, die allerdings schlecht abzuschätzen ist, zweitens tritt durch die höhere Raumladung eine Strahlverbreiterung infolge der gegenseitigen Abstoßung der Ionen auf[1]). Durch Veränderung der Heizung der Anode und damit deren Emission bei sonst konstanten Verhältnissen konnte gezeigt werden, daß diese Raumladungseffekte tatsächlich die Ursache der Vergrößerungsänderung sind. Die Ausmessung zweier Aufnahmen, die bei einer Heizung der Anode von 4,8 Amp. bzw. 3,6 Amp. gemacht wurden, ergab eine Veränderung der Vergrößerung um den Faktor $1{,}12 \pm 0{,}015$. Es war jedoch nicht möglich, hieraus weitere Schlüsse auf das Verhältnis der Vergrößerungen in Fig. 6b und F 6c zu ziehen, da die Stromdichte in den Blendenlöchern unbekannt ist.

Anodenabbildungen. Schließlich wurde noch versucht, die Anodenoberfläche abzubilden, um aus diesen Abbildungen Schlüsse auf die Emissions-

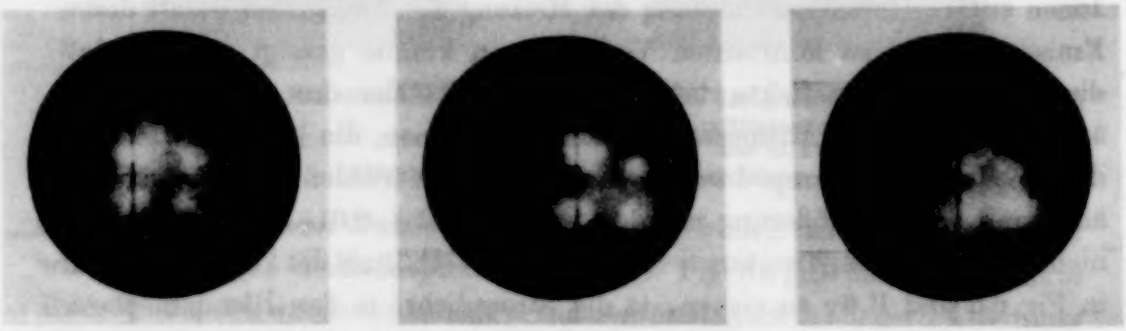
[1]) E. E. Watson, Phil. Mag. **3**, 849, 1927; M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932.

verteilung ziehen zu können. Schon bei den vorhergehenden Versuchen konnte eine ungleichmäßige Emission der Anode festgestellt werden. Dort wurde ja die Anode durch Linse 1 auf die Blende B abgebildet. Es wurde beobachtet, daß die Löcher manchmal verschieden hell erschienen (Fig. 6 b). Beim Drehen des Schliffes, der die Anode trug, wanderten diese Helligkeitsunterschiede im Drehsinn mit.

Zur Abbildung der Anode wurden die Zylinder Z_1 und Z_2 entfernt und die Anode direkt vor Z_3 gebracht. Da es nicht gelang, ein in die Anode

Fig. 7.
a) Anode mit Schutzring und Kreuz. b) Ungefährer Verlauf der Potentialflächen vor der Anode.

eingeritztes Gitter abzubilden, wurde in etwa 1 mm Abstand vor der emittierenden Fläche, die etwa 1 cm Durchmesser hatte, ein Kreuz aus Wolframfolie auf dem Schutzring angebracht (Fig. 7). Die Ionenbilder Fig. 8 zeigen vier Flecke, unterteilt durch ein Kreuz, das dem Anodenkreuz parallel war und sich mit diesem beim Drehen des Schliffes mitbewegte.



a b c
Fig. 8. Ionenbilder der Anodenoberfläche mit davorliegendem Kreuz bei verschiedener Heizung und Brenndauer der Anode.

Eine geometrische Abbildung war nicht zu erwarten, da die Potentialflächen muldenförmig durch das Kreuz zur Anodenoberfläche hineingreifen,

wie es Fig. 7b andeutet, wodurch eine Sammelwirkung auf die Ionenstrahlen ausgeübt wird[1]).

In Fig. 8a ist das Emissionsbild der Anode nach etwa sechsstündigem Brennen wiedergegeben (gleich nach Herstellung der Anode konnte wegen Gasabgabe noch kein Bild erzeugt werden). Einer der Quadranten emittiert stärker als die übrigen drei, die im Emissionsvermögen gleichwertig sind. Nachdem die Anode stärker geheizt wurde, stellte sich das Bild Fig. 8b ein. Die Anode wurde nun lange Zeit so hoch geheizt, wie es nach früheren Erfahrungen zulässig war. Dann wurde Fig. 8c aufgenommen. Die Emission ist allgemein gesunken. Die Bilder in der Fig. 8 geben ein relatives Intensitätsverhältnis, da sie alle gleich belichtet sind.

Die Aufnahmen wurden mit einem Tessar 1 : 3,5, f = 7 cm in Verbindung mit einer Proxarlinse von 2 Dioptrien auf Isochromfilm aufgenommen. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 5 und 10 Sekunden bei den verschiedenen Aufnahmegruppen.

Weitere Versuche sollen die Abbildungsgüte steigern und Aufschluß über die Emissionsverteilung geben.

Berlin, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1935.

---

[1]) G. Kemmnitz, M. Knoll u. W. Walcher, ZS. f. Phys. **96**, 612, 1935.

Polarisierte Fluoreszenz organischer Verbindungen.

Von **S. M. Mitra** in Dacca (Indien).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1935.)

Die Arbeit liefert einen eingehenden Bericht über die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung von Succinylfluorescein und Succinyleosin in Lösung in Abhängigkeit von Temperatur und Viskosität der Lösung, Konzentration des Stoffes und Wellenlänge der erregenden Strahlung, sowie eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse.

Einleitung. In den letzten Jahren sind eine große Reihe von experimentellen Arbeiten über die Fluoreszenz gelöster Farbstoffe erschienen. Davon ist jedoch vieles mehr oder weniger qualitativ; selbst wo der Versuch gemacht wurde, zu quantitativen Ergebnissen zu gelangen, unterscheiden diese sich bei den verschiedenen Forschern so weitgehend voneinander, daß man ihnen nur die Größenordnung der gemessenen Eigenschaften entnehmen kann. Dies trifft in ganz besonderem Maße für die Messungen der Polarisation des Fluoreszenzlichtes zu. Aus den Arbeiten von Weigert[1]), Wawilow[2]), Schmidt[3]), Perrin[4]), Gaviola und Pringsheim[5]) und anderen geht hervor, daß der Polarisationsgrad der von den fluoreszierenden organischen Verbindungen herrührenden Fluoreszenzstrahlung u. a. von den folgenden Faktoren abhängig ist: Temperatur und Viskosität der Lösung, Konzentration der Verbindung und Wellenlänge der erregenden Strahlung. Bei den meisten über die Polarisation vorliegenden Messungen fehlen jedoch genügende Angaben über diese Faktoren, so daß die genauen Bedingungen, auf die sich die Messungen beziehen, nicht bekannt sind.

Andererseits ist man sich allgemein darüber einig, daß genaue Messungen der Polarisation wahrscheinlich weitgehend zur Klärung des Fluoreszenzvorganges beitragen würden; das wäre außerordentlich zu begrüßen, da die von Zeit zu Zeit vorgeschlagenen verschiedenen Theorien sehr unbefriedigend sind — nicht eine von ihnen ist imstande, auch nur die wesentlichsten Teile der Erscheinung befriedigend zu erklären.

Es erschien daher vor einer Reihe von Jahren wünschenswert, systematische Messungen der Polarisation einiger typischer organischer Verbindungen für verschiedene Wellenlängen bei monochromatischer

---

[1]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 100, 1920; **2**, 531, 1921; Phys. ZS. **23**, 232, 1922. — [2]) S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, Phys. ZS. **23**, 173, 1922; S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **55**, 690, 1929. — [3]) G. O. Schmidt, Phys. ZS. **23**, 233, 1922. — [4]) F. Perrin, Ann. d. Phys. **12**, 169, 1929. — [5]) E. Gaviola u. P. Pringsheim, Phys. ZS. **24**, 24, 1924.

Erregung, für verschiedene Temperaturen und für verschiedene Konzentrationen der Verbindungen sowie auch über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Polarisation in Angriff zu nehmen. Die vorliegende Arbeit ist ein Bericht über unsere neuen Messungen mit einer kritischen Diskussion der bisher vorliegenden Ergebnisse [1]).

Methoden zur Messung der Polarisation. Wir stellen im folgenden kurz die allgemein üblichen Versuchsanordnungen zusammen, mit denen Polarisationsmessungen gemacht werden. Als erregende Lichtquelle wird allgemein wegen seiner hohen Intensität der Quarzquecksilberbogen benutzt; sein Licht wird mit Hilfe entweder eines Quarzmonochromators oder passender Lichtfilter monochromatisiert. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde neben dem Quecksilberbogenlicht die Strahlung von Bögen benutzt, die zwischen Kupfer-, Zink- und anderen Metallstäben übergingen.

Zur Analyse des teilweise polarisierten Fluoreszenzlichtes sind allgemein zwei Methoden gebräuchlich; bei der ersten von Cornu stammenden werden die beiden Hauptschwingungen des teilweise polarisierten Lichtes zunächst durch ein Doppelbildprisma getrennt, das so justiert ist, daß die Trennungsrichtung der beiden Bilder einer der beiden Hauptschwingungsrichtungen des einfallenden teilweise polarisierten Lichtes parallel ist. Diese beiden Bilder werden durch ein Nicol betrachtet, das so lange gedreht wird, bis die beiden Bilder gleiche Intensität haben. Bezeichnen wir die Intensitäten der beiden Hauptschwingungen des einfallenden Lichtes, etwa längs der x- und y-Achse, mit X und Y, und den Winkel zwischen der Richtung der Durchlässigkeit des analysierenden Nicols und der x-Achse mit Θ, so gilt die Beziehung

$$X/Y = \mathrm{tg}^2\Theta.$$

Die Methode verlangt also nur das Auffinden derjenigen Richtung des Nicols, für die die beiden Bilder in der Durchsicht gleich hell erscheinen. Da X/Y proportional $\mathrm{tg}^2\Theta$ ist, was zwar für große Werte von Θ sehr rasch veränderlich ist, so ist dieses Verfahren für Messungen von Werten für X/Y in der Nähe von Eins, d. h. bei fast unpolarisiertem Licht, nicht so genau wie für kleinere Werte von X/Y. In diesen Fällen ist eine von Wood stammende Methode vorzuziehen, die kürzlich sehr weitgehend für Polarisationsmessungen an dem Licht der Sonnenkorona benutzt worden ist. Das Prinzip der Methode ist das folgende:

[1]) S. M. Mitra, Current Science **2**, 126, 1933; **2**, 176, 1933; Ind. Journ. Phys. **8**, 171, 1933; Current Science **2**, 347, 1934; Ind. Journ. Phys. **8**, 445, 1934. ZS. f. Phys. **92**, 61, 1934; **93**, 141, 1934.

Man kann mit einer Savartschen Platte und einem Analysator bei passender Justierung sogar noch Polarisationen von einem halben Prozent entdecken. Das teilweise polarisierte Licht wird durch eine Glasplatte (oder einen Plattensatz) beobachtet, die so geneigt ist, daß die Einfallsebene der schwächeren der beiden Hauptschwingungen des einfallenden Lichtes parallel ist. Unter diesen Umständen kann wegen des größeren Reflexionsverlustes der stärkeren Komponente durch passende Justierung des Einfallswinkels auf die Glasplatte das hindurchgelassene Licht vollständig depolarisiert werden (was mit der Savartschen Platte zu prüfen ist). Wenn man den Einfallswinkel auf die Glasplatte und deren Brechungsindex kennt, so läßt sich das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten leicht vermittels der elementaren Sinus- und Tangensgesetze der Reflexion berechnen.

Diese zweite Methode wurde unter Verwendung von zwei Glasplatten bei einigen unserer früheren Messungen versuchsweise benutzt. Wird das Fluoreszenzlicht durch dieses Aggregat beobachtet, so zeigen sich im allgemeinen gut definierte Streifen. Es zeigte sich bei der Ausführung dieser Versuche als vorteilhaft, das analysierende Nicol, das für gewöhnlich benutzt wird, durch ein Doppelbildprisma zu ersetzen. Dann werden zwei Streifensysteme nebeneinander gebildet, von denen die hellen Streifen des einen Systems genau an die Stelle der dunklen Streifen des zweiten Systems fallen; wegen des starken Kontrastes zwischen den beiden Systemen ist diese Anordnung empfindlicher als die übliche, die ein Nicol als Polarisator benutzt.

Bei unseren früheren Messungen der Polarisation von Fluoreszenzlicht wurde die Methode mit der Savartschen Platte verwendet; es zeigte sich aber, daß für Polarisationen von 15% oder mehr diese Methode nicht mehr genauer ist als die Cornusche. Da diese größere Lichtintensitäten liefert, haben wir sie für alle Messungen, bei denen die Polarisation 15% oder mehr betrug, verwendet.

Abhängigkeit der Polarisation von der erregenden Wellenlänge. Das aus einem Monochromator kommende Licht wurde mit Hilfe eines Glanschen Prismas (mit einem Luftzwischenraum zwischen den beiden kompensierenden Hälften) polarisiert. Die fluoreszierende Lösung befand sich in einem rechteckigen Troge, dessen dem einfallenden Licht zugekehrte Seite aus geschmolzenem Quarz, die übrigen Seiten aus Glas bestanden. Bei genügend breit gehaltenem Austrittsspalt des Monochromators konnte durch passendes Verschieben der Fernrohrlinse nach dem Spalt hin Strahlung der gewünschten Wellenlänge in der Mitte des Troges fokussiert werden. Das

auf den Trog auffallende Licht hatte die Gestalt eines ebenen vertikalen Streifens. Das im Wege des einfallenden Lichtes befindliche Nicol ließ horizontale Schwingungen hindurch. Die Beobachtung geschah von oben.

Bei unserer Anordnung wollen wir die Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichtes als x-Achse, die Beobachtungsrichtung als z-Achse bezeichnen; die auf diesen beiden senkrechte Richtung sei die y-Achse. Das zur Analyse benutzte Doppelbildprisma stand so, daß die Bilder längs der y-Achse getrennt wurden. Durch diese Trennungsrichtung vermeidet man, wie aus der Untersuchung von Cabannes[1]) und anderen an Lichtstreuung bekannt ist, eine Verfälschung der Polarisationsmessungen durch Streulicht; sie ist daher einer Trennung längs der x-Achse vorzuziehen.

Wie schon oben gesagt wurde, wird bei diesen Messungen das Verhältnis der Intensitäten der Fluoreszenzschwingungen längs der x-Achse und der Schwingungen längs der y-Achse, also X/Y gemessen, was in der allgemein bei Versuchen über Lichtstreuung üblichen Ausdrucksweise der Depolarisationsfaktor ist. Da es aber in den Arbeiten über Fluoreszenz üblich ist, die Polarisation in Prozenten P anzugeben, folgen wir in dieser Arbeit dieser Gewohnheit; P ist mit X und Y durch die einfache Beziehung

$$P = \frac{Y - X}{Y + X} \cdot 100 = p \cdot 100$$

verknüpft, wo p den polarisierten Bruchteil des Lichtes bedeutet.

Auf Einzelheiten der Messungen brauchen wir nicht einzugehen, da das Verfahren hinreichend bekannt ist. Zur Anregung wurden die intensivsten Linien des Quecksilberbogens benutzt. Die Beobachtungen geschahen im allgemeinen visuell, wobei die Stellung für Gleichheit der Bilder auf beiden Seiten der Maximallage für die schwächere Komponente bestimmt wurde. Wo es sich um schwache Intensitäten handelte, wurden die Spuren mit einer Kamera sehr kurzer Brennweite für verschiedene Nicolstellungen photographiert und die Stellung für Gleichheit durch Herumprobieren bestimmt.

Fluoreszierende Lösung. Ehe wir auf die Ergebnisse eingehen, wollen wir hier nur erwähnen, daß für diese Untersuchungen Glycerin, Marke Kahlbaum, benutzt wurde, das durch Vakuumdestillation weiter gereinigt war, wobei das zuerst übergehende Destillat verworfen wurde. Die Flüssigkeit wurde in einer Flasche in einem großen Exsikkator aufbewahrt. Von den organischen Verbindungen wurden ziemlich konzentrierte alkoholische Vorratslösungen bekannter Konzentration hergestellt und zur Bereitung

[1]) J. Cabannes, La diffusion mol. de la lumière, Paris 1929, S. 100.

der verschiedenen Lösungen benutzt. Die Verbindungen wurden alle im Laboratorium nach der üblichen überlieferten Methode hergestellt.

Korrektion wegen der Fluoreszenz des Glycerins. Für die meisten der hier verwendeten Konzentrationen ist das von der Verbindung ausgesandte Fluoreszenzlicht sehr viel stärker als das des Glycerins, und da die Polarisation der Fluoreszenz ebenfalls von der gleichen Größenordnung war wie die für Glycerin, ist die Korrektion wegen des Lösungsmittels zu vernachlässigen. Dagegen muß man für sehr geringe Konzentrationen und auch für sehr kleine Werte von p, wie z. B. bei Anregung mit der Linie 3131 Å, die Korrektion für das Glycerin einführen; sie läßt sich folgendermaßen berechnen:

ϱ sei das *wirklich beobachtete* Intensitätsverhältnis der Komponenten X' und Y' des Fluoreszenzlichtes, ϱ' das des Glycerins allein. R sei das Verhältnis der Gesamtintensität der transversalen Fluoreszenz zur Gesamtintensität der Fluoreszenz des Glycerins in derselben Richtung. Dann läßt sich leicht zeigen, daß der Wert $X/Y = \varrho_1$ für die reine Fluoreszenz der Verbindung nach Korrektion für das Glycerin durch den Ausdruck

$$\varrho_1 = \frac{\varrho\,(1+\varrho')\,R + \varrho'\,(1+\varrho)}{R\,(1+\varrho') + (1+\varrho)}$$

gegeben wird. Der Prozentsatz der Fluoreszenzpolarisation P ist dann offensichtlich durch

$$P = \frac{1-\varrho_1}{1+\varrho_1} \cdot 100$$

gegeben und läßt sich daher leicht aus der für Verbindung und Lösungsmittel zusammen beobachteten prozentischen Fluoreszenzpolarisation berechnen, wenn R, ϱ und ϱ' bekannt sind.

Die in den Tabellen gegebenen Werte sind, wo es notwendig war, auf diese Weise korrigiert.

Die Tabellen zeigen einwandfrei, daß die Polarisation mit fallender Wellenlänge auf einen Minimalwert abnimmt, um dann mit noch kürzeren Wellenlängen des einfallenden erregenden Lichtes wieder zuzunehmen. Dieses Minimum ist im allgemeinen negativ und wird erreicht, wenn die Wellenlänge des erregenden Lichtes in der Gegend von 3131 Å liegt. Dagegen zeigen die Verbindungen, die im Blauviolett fluoreszieren, diesen negativen Wert bei 3131 Å nicht. Dies soll Gegenstand einer besonderen Mitteilung werden.

Polarisierte Fluoreszenz in anderen Lösungsmitteln. Um festzustellen, ob diese Veränderlichkeit der prozentischen Polarisation, besonders der negative Wert, auf das Lösungsmittel zurückzuführen ist, nahmen wir eine

eingehende Untersuchung über den Einfluß der erregenden Wellenlängen auf die Polarisation in Angriff. Die schon früher mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß die Änderung der Polarisation, insbesondere die negative Polarisation, in keiner Weise vom Lösungsmittel abhängt, obgleich der Absolutwert der Polarisation eine solche Abhängigkeit aufweist. Diese Folgerungen werden auch durch die folgenden, in der vorliegenden Untersuchung gefundenen Ergebnisse gestützt.

Tabelle 1. Lösungsmittel: Glycerin. Temperatur: 28° C.

Stoff	Konzentration in 10^{-5} g/cm³	Polarisation in Prozenten					
		5461	4358	4047	3650	3131	2537
Succinylfluorescein . .	4	—	45	44	40	— 10	29
Succinyleosin	4	40	45	32	25	— 9	32
Naphthylamin	4	—	—	22	18	15	10

Tabelle 2. Lösungsmittel: Ricinusöl. Temperatur: 28° C.

Stoff	Konzentration in 10^{-5} g/cm³	Polarisation in Prozenten				
		5461	4358	3650	3131	2537
Succinylfluorescein . .	4	—	40	38	— 11	25
Succinyleosin	4	40	42	23	— 8	30

Tabelle 3. Lösungsmittel: Glycerin-Wasser-Mischung. Temperatur: 28° C.

Stoff	Konzentration in 10^{-5} g/cm³	Polarisation in Prozenten				
		5461	4358	3650	3131	2537
Succinylfluorescein . .	4	—	33	27	— 6	10
Succinyleosin	4	28	30	15	— 7	12

Tabelle 4. Lösungsmittel: Zuckerlösung. Temperatur: 28° C.

Stoff	Konzentration in 10^{-5} g/cm³	Polarisation in Prozenten				
		5461	4358	3650	3131	2537
Succinylfluorescein . .	4	—	44	41	— 13	19
Succinyleosin	4	45	47	28	— 10	35

Tabelle 5. Lösungsmittel: Kollodium-Äther-Mischung. Temperatur: 28° C.

Stoff	Konzentration in 10^{-5} g/cm³	Polarisation in Prozenten				
		5461	4358	3650	3131	2537
Succinylfluorescein .	4	—	35	30	— 5	13
Succinyleosin	4	30	32	16	— 6	15

Polarisierte Fluoreszenz im festen Zustande. Wir haben auch die Polarisation der Fluoreszenz im festen Zustande gemessen. Eine gemessene Menge reiner Gelatine wurde in einem Reagenzglas mit wenig reinem Wasser zusammengebracht. Dann wurde vorsichtig erwärmt, bis eine sehr dicke Emulsion entstanden war. Zu dieser wurde eine gemessene Menge von der Vorratslösung der fluoreszierenden organischen Verbindung gefügt. Das Ganze wurde lebhaft gerührt, damit die organische Verbindung gleichmäßig verteilt war. Diese fluoreszierende Gelatineemulsion wurde dann auf eine Glasplatte gegossen. Nach dem Trocknen zeigten diese Filme lebhafte Fluoreszenz.

Messungen der Polarisation wurden in der direkten Richtung des erregenden Lichtes so ausgeführt, daß die Ebene des Films senkrecht auf dem Lichtstrahl stand, um den Einfluß der Reflexion an den Oberflächen auf die Polarisation zu vermeiden, wodurch die Messungen in anderen Richtungen verfälscht werden würden. Das durchfallende erregende Licht wurde mit Hilfe von komplementären Farbfiltern ferngehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 6. Lösungsmittel: Gelatine.

Stoff	Konzentration in 10^{-5} g/cm³	Polarisation in Prozenten				
		5461	4358	3650	3131	2557
Succinylfluorescein . .	4	—	20	12	— 7	10
Succinyleosin	4	22	12	5	— 2(?)	8

Tabelle 7. Lösungsmittel: Kollodium.

Stoff	Konzentration in 10^{-5} g/cm³	Polarisation in Prozenten				
		5461	4358	3650	3131	2537
Succinylfluorescein . .	4	—	18	12	— 9	10
Succinyleosin	4	20	11	6	— 5	8

Fluoreszierende Moleküle als höhere Oszillatoren. Wie in der üblichen Theorie wird angenommen, daß die Schwingungen im fluoreszierenden Molekül durch den einfallenden elektrischen Vektor angeregt werden; das Molekül besteht aber nicht aus einem einfachen Hertzschen Oszillator oder einem Dipol, sondern stellt einen Quadrupol oder Multipol vor. In diesem Falle ist es durch eine passende Anordnung der verschiedenen Pole im Molekül möglich, einen negativen Wert für die Polarisation der Fluoreszenz

zu erklären[1]). In diesem Falle sollten wir z. B. erwarten, daß bei Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung in Richtung des einfallenden Lichtes (d. h. bei longitudinaler Beobachtung), wenn dieses Licht geradlinig polarisiert ist, die Polarisation der Fluoreszenz negativ werden müßte, genau wie bei der transversalen Beobachtung. Der Versuch zeigt, daß das in der Tat der Fall ist.

Es ist wohl richtig, angesichts der lange hingezogenen Kontroverse über diesen Gegenstand, hier noch einmal ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß bei allen von mir angestellten Versuchen der Polarisationsgrad für longitudinale Beobachtung immer derselbe war wie für transversale Beobachtung, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Wawilow.

Polarisation verschiedener Spektralbereiche der Fluoreszenzbande. Diese Quadrupoltheorie erklärt zwar den negativen Wert der Polarisation, kann aber nicht unmittelbar erklären, warum er nur für die Anregung mit einer bestimmten Wellenlänge und nicht bei anderen auftritt. Die Veränderlichkeit der Intensität der Fluoreszenz mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes ist wohl bekannt und eine leicht erklärbare Erscheinung; warum aber ihre Polarisation veränderlich ist, ist schwieriger einzusehen. Man kann natürlich diese Abhängigkeit auf Grund der Quadrupoltheorie einfach dadurch erklären, daß sich die Intensität für die verschiedenen einzelnen Dipole ganz verschieden schnell ändert, was nicht nur eine starke Abhängigkeit der Intensität der gesamten Quadrupolstrahlung von der Wellenlänge des erregenden Lichtes, sondern auch eine Abhängigkeit ihrer Polarisation liefern würde.

Bekanntlich lassen die Fluoreszenzbanden bei spektroskopischer Analyse Struktur irgendwelcher Art vermuten. Stellt das fluoreszierende Molekül einen schwingenden Quadrupol vor, für den die Intensitäten der einzelnen Dipole ganz verschieden sind, so erhebt sich natürlich die Frage, ob sich auch ihre Frequenzen voneinander unterscheiden. In diesem Falle mag dies die Ursache für die Struktur der Bande sein. Dann aber brauchte nach dem im vorigen Absatz Gesagten die Polarisation in den verschiedenen Spektralbereichen nicht dieselbe zu sein. Wir haben aber experimentell nachgewiesen[2]), daß die Polarisation bei Fluorescein, Äsculin und β-Naphtylamin über das ganze Bandengebiet konstant ist. In der vorliegenden Arbeit wiederholten wir unsere Untersuchung dieser Frage am Succinyleosin, das zwei Maxima

---

[1]) Über die Quadrupolstrahlung vgl. Bateman, Electrical and optical wave motion. Er hat für einige einfache Quadrupolanordnungen die räumliche Verteilung der Strahlungsintensitäten bis ins einzelne ausgearbeitet. — [2]) S. M. Mitra, Current Science **2**, 176, 1933.

der Fluoreszenzbande besitzt und fanden wiederum konstante Polarisation über die ganze Bande.

Einfluß der Viskosität der Lösung auf die Polarisation. In einer bekannten Arbeit hat Perrin die Abhängigkeit der Polarisation von der Viskosität der fluoreszierenden Lösung untersucht und auf Grund der Brownschen Rotation der Moleküle einen Ausdruck für diese Abhängigkeit abgeleitet. Die Berechnung beruht im wesentlichen auf dem Folgenden: Nimmt man an, daß die Moleküle im Raume festgehalten sind, so wird einfallendes polarisiertes Licht eine Fluoreszenz des Stoffes erregen, deren Polarisation einen bestimmten Wert p_0 haben möge. Drehen sich dagegen, wie beim wirklichen Versuch, die Moleküle, so läßt sich das mittlere Quadrat des Rotationswinkels pro Sekunde nach der Einsteinschen Theorie der Brownschen Bewegung aus der inneren Reibung der Lösung und ihrer Temperatur berechnen; daraus läßt sich der „Erwartungswert" der Drehung für eine Zeit τ berechnen, die die mittlere Lebensdauer der Moleküle im angeregten Zustande bedeutet. Je kleiner dieser Drehungswinkel ist, desto näher wird der wirklich beobachtete Wert der Polarisation dem idealen Wert p_0 liegen. Daher wird bei sehr großer innerer Reibung oder sehr tiefen Temperaturen p asymptotisch dem Grenzwert p_0 zustreben, während bei hohen Temperaturen oder geringer innerer Reibung die Polarisation asymptotisch gegen Null streben muß.

Wir wollen hier nur die von Perrin schließlich gefundene Beziehung angeben:

$$p = p_0 \frac{1}{1 + (1 - \frac{1}{3} p_0) \frac{RT}{V\eta} \tau},$$

hier bedeutet p den unter den tatsächlichen Bedingungen des Versuchs beobachteten Polarisationsgrad und p_0 den Wert für dieselben Moleküle, wenn sie sich nicht aus ihren anfänglichen Lagen drehen dürfen; R ist die Gaskonstante für ein Mol und V das Molvolumen der Substanz; T ist die absolute Temperatur der Lösung und η der Koeffizient der inneren Reibung. τ gibt die mittlere Lebensdauer der fluoreszierenden Moleküle im angeregten Zustande unter den wirklichen Bedingungen des Versuchs. Sind die angeregten Moleküle isoliert, d. h. unbeeinflußt durch Zusammenstöße oder Nachbarmoleküle, so wird die Lebensdauer nur vom Strahlungswiderstand abhängen und läßt sich leicht berechnen. So liefert z. B. die Berechnung für eine grüne Fluoreszenzbande bei 5000 Å für τ den Wert $11{,}1 \cdot 10^{-9}$ sec im Vakuum; in Glycerinlösung mit dem Brechungsindex von etwa 1,47 würde der Wert für τ gleich $7{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec sein.

In Wirklichkeit kann es aber noch andere Wege geben, auf denen die Energie des fluoreszierenden Moleküls zerstreut werden kann — andere als Strahlung — wie z. B. Zusammenstöße zweiter Art usw., die alle auf eine Verkürzung der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes hinauslaufen. Um nun irgendwelchen Anhalt über die Lebensdauer des angeregten Zustandes zu gewinnen, wurden Messungen über die Polarisation der Fluoreszenz von verschiedenen Verbindungen in Glycerin–Wasser-Gemischen ausgeführt; hier konnten die relativen Mengen und damit die Viskosität über ein weites Bereich variiert werden. Dabei wurde die Konzentration der Verbindung pro Kubikzentimeter der Lösung in allen Fällen konstant gehalten. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in den folgenden Tabellen 8 und 9 und den Kurven (Fig. 1 und 2).

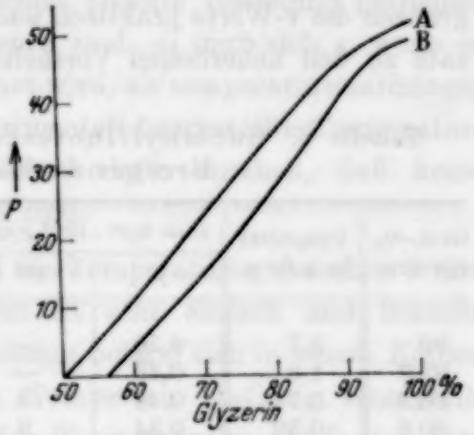


Fig. 1. Succinylfluorescein in Glycerin–Wasser. λ 4358 Å.

A für die Konzentration $0{,}08 \cdot 10^{-5}$ g/cm³,
B „ „ „ $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/cm³.

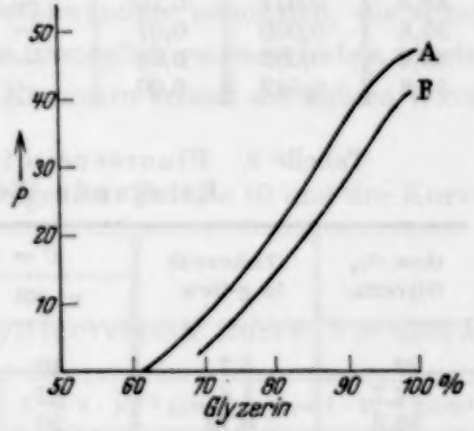


Fig. 2. Succinylfluorescein in Glycerin–Wasser. λ 3650 Å.

A: Konzentration $c = 0{,}08 \cdot 10^{-5}$ g/cm³,
B: „ $c = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³.

Die in der zweiten Spalte der Tabellen angegebenen Viskositäten sind aus den ausführlichen Messungen von Müller über die Viskosität bei verschiedener Temperatur und verschiedenen Konzentrationen durch graphische Interpolation ermittelt. Ein Blick auf die Tabellen und Kurven zeigt, daß die Werte von p bei starker Verdünnung, d. h. bei geringer innerer Reibung, gegen Null und bei hoher innerer Reibung gegen den Grenzwert p_0 streben, wie aus der Perrinschen Gleichung zu erwarten war. Der Versuch hat gezeigt, daß dieser Grenzwert der Polarisation von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig ist. So finden wir z. B. mit Succinyleosin als Maximalwert der Polarisation 0,50 mit der erregenden Wellenlänge 5461 Å und 0,45 für 4358 Å. Ferner finden sich in den Tabellen die aus der genannten Gleichung berechneten τ-Werte. (Die Form des Ausdrucks

für τ: $\tau = \dfrac{p_0 - p}{(1 - \frac{1}{3} p_0) \dfrac{RT}{V\eta} p}$ bedingt, daß, wenn p sehr nahe bei p_0 oder auch Null liegt, die berechneten τ-Werte nicht zuverlässig sein können. Daher wurde τ nur für die p-Werte berechnet, für die es in den Tabellen angegeben ist.) Man sieht, daß innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen die τ-Werte praktisch *unabhängig von der Viskosität* sind, im Gegensatz zu den neuerlichen Versuchen von Chloupek[1]).

Tabelle 8. Succinylfluorescein in Glycerin-Wasser-Mischung. Erregende Wellenlänge $\lambda = 4358$ Å.

Gew.-% Glycerin	Viskosität in g-Gew.	$C = 0{,}08 \cdot 10^{-5}$ g/cm³		$C = 0{,}8 \cdot 10^{-5}$ g/cm³		$C = 1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³	
		p	$\tau \cdot 10^9$ sec	p	$\tau \cdot 10^9$ sec	p	$\tau \cdot 10^9$ sec
99	5,7	0,50	—	0,47	—	0,45	—
92,7	1,8	0,46	—	0,42	5	0,37	9
86,3	0,74	0,40	3	0,35	5	0,29	9
80,8	0,39	0,34	3	0,27	5	0,21	8
75,9	0,21	0,28	3	0,21	5	0,12	9
71,6	0,17	0,23	3	0,16	5	0,07	—
67,8	0,13	0,18	3	0,12	—	0,05	—
64,9	0,10	0,15	4	0,09	—	—	—
61,2	0,086	0,12	—	0,05	—	—	—
58,3	0,071	0,10	—	—	—	—	—
55,8	0,060	0,07	—	—	—	—	—
53,4	0,052	0,03	—	—	—	—	—
51,2	0,047	0,00	—	—	—	—	—

Tabelle 9. Fluorescein in Glycerin-Wasser-Mischung. Erregende Wellenlänge $\lambda = 3650$ Å.

Gew.-% Glycerin	Viskosität in g-Gew.	$C = 1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³		$C = 0{,}08 \cdot 10^{-5}$ g/cm³	
		$p \cdot 100$	$\tau \cdot 10^9$ sec	$p \cdot 100$	$\tau \cdot 10^9$ sec
99	5,7	40	—	45	—
92,7	1,8	32	15	38	—
86,3	0,78	20	15	30	5,2
80,8	0,39	14	15	22	5,6
75,9	0,21	10	—	13	5,2
71,6	0,17	3	—	8	—
67,8	0,13	0	—	5	—
64,9	0,10	—	—	0	—

Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur der Lösung. Die Temperatur wird die Polarisation auf zweifache Weise beeinflussen; direkt wird infolge der größeren thermischen Bewegung bei höheren Temperaturen

[1]) J. Chloupek, Chem. Listy **27**, 495, 1933.

der „Erwartungswert" der Drehung der Moleküle nach der Anregung aus ihren Anfangslagen höher sein und daher der Wert für p entsprechend kleiner. Die Temperatur wirkt aber auch indirekt dadurch, daß die innere Reibung der Lösung temperaturabhängig ist, was in derselben Richtung wie der erste Effekt wirkt, daß nämlich p bei höheren Temperaturen kleiner wird. Beiden Einflüssen wird in der Perrinschen Theorie Rechnung getragen. Wenn sie die einzigen wirklich vorhandenen sind, so muß sich τ, wenn es nach dem Perrinschen Ausdruck berechnet wird, als temperaturunabhängig ergeben. Umgekehrt kann man die experimentell festgestellte Temperaturunabhängigkeit von τ als indirekten Beweis dafür ansehen, daß keine weiteren Temperatureinflüsse vorhanden sind.

Der Wert für p wurde experimentell für Temperaturen zwischen 0 und 100° C gemessen; das Messungsverfahren ist sehr einfach und braucht hier nicht beschrieben zu werden. Die Lösung befand sich in einem Kolben innerhalb eines Wasserkastens, dessen Temperatur beliebig eingestellt werden konnte. Für Messungen bei tiefen Temperaturen wurde das Verfahren etwas abgeändert. Einfalls- sowie Beobachtungsseite waren doppelwandig und der Zwischenraum zwischen den Wänden durch Stücke geschmolzenen Calciumchlorids trocken gehalten. Dadurch wurde bei tiefen Temperaturen Kondensation an den Gefäßwänden vermieden, die sonst das Licht zerstreut und genaue Messungen unmöglich gemacht haben würde. Eine kleine Heizspirale in diesen beiden Kammern erhielt die äußere Wand auf Zimmertemperatur.

Die Messungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 10 und der Kurve (Fig. 3) zusammengestellt.

Tabelle 10. Anregung von Succinylfluorescein durch $\lambda = 4358$ Å.

Temperatur °C	$C = 11 \cdot 10^{-5}$ g/cm³		$C = 8 \cdot 10^{-5}$ g/cm³		$C = 4 \cdot 10^{-5}$ g/cm³		$C = 1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³	
	$p \cdot 100$	$\tau \cdot 10^9$ sec	$p \cdot 100$	$\tau \cdot 10^9$ sec	$p \cdot 100$	$\tau \cdot 10^9$ sec	$p \cdot 100$	$\tau \cdot 10^9$ sec
0	50	—	50	—	50	—	50	—
10	48	—	50	—	50	—	50	—
20	42	—	45	—	50	—	50	—
30	28	81	37	18	45	—	48	—
40	19	75	32	19	36	15	40	9
50	8	70	25	18	30	16	37	9
60	5	—	20	19	28	16	32	8
70	3	—	12	18	22	16	24	9
80	—	—	5	—	15	—	18	—
90	—	—	—	—	5	—	15	—
98	—	—	—	—	0	—	10	—

Die Kurven verlaufen im ganzen so, wie die für p in Abhängigkeit von der inneren Reibung. Bei tiefer Temperatur strebt p asymptotisch demselben Grenzwert p_0 zu, wie bei sehr hoher innerer Reibung, während bei hohen Temperaturen p gegen Null geht. Berechnen wir τ aus dem Perrinschen Ausdruck, so erhalten wir die folgenden Ergebnisse. Auch hier ergibt sich aus der Form des Ausdrucks für τ, daß für p-Werte, die sehr nahe an p_0 oder Null liegen, die berechneten τ-Werte nicht zuverlässig sein können. Daher wurde τ nur für

$$0{,}10 < p < 0{,}45$$

berechnet. Die Zahlen für τ kann man nur bezüglich ihrer Größenordnung als wesentlich ansehen, da τ sehr empfindlich gegen kleine Fehler in den Messungen von p ist.

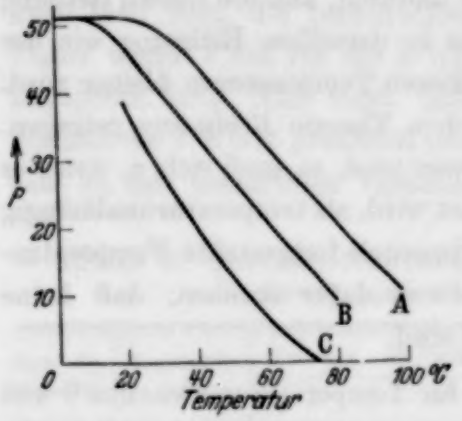


Fig. 3.
A: für die Konzentration $1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³,
B: " " " $4 \cdot 10^{-5}$ g/cm³,
C: " " " $11 \cdot 10^{-5}$ g/cm³.

Interessant ist die Beobachtung, daß, obgleich der Wert für τ *eine sehr auffallende Abhängigkeit von der Konzentration der fluoreszierenden Verbindung* aufweist, er *praktisch temperaturunabhängig* ist, abgesehen von dem Falle der konzentriertesten Lösung, nämlich $C = 11 \cdot 10^{-5}$ g/cm³. Daraus geht eindeutig hervor, daß eine Temperaturerhöhung nur durch die vermehrte thermische Bewegung und den daraus folgenden größeren Erwartungswert der Brownschen Drehung der fluoreszierenden Moleküle pro Zeiteinheit einerseits und durch Verminderung der inneren Reibung andererseits wirkt. Nur im Falle einer sehr konzentrierten Lösung wird τ mit steigender Temperatur kleiner, was wahrscheinlich auf die deaktivierenden Zusammenstöße zwischen den angeregten Molekülen zurückzuführen ist.

Einfluß der Konzentration der fluoreszierenden Verbindung auf die Polarisation. Wir sahen schon, daß die Polarisation des Fluoreszenzlichtes beträchtliche Änderungen mit der Konzentration der fluoreszierenden Verbindung erleidet. Es fand sich in allen Fällen, daß der Betrag der Polarisation mit steigender Konzentration gegen Null geht, während er bei sehr kleinen Konzentrationen demselben Grenzwert p_0 zustrebt, den man bei großer innerer Reibung oder tiefer Temperatur erreicht.

Dies Ergebnis scheint auf den ersten Blick sehr überraschend zu sein. Wir würden natürlich erwarten, daß bei Steigerung der Konzentration der fluoreszierenden Verbindung der Effektivwert von τ entweder ungeändert bleibt, oder daß wahrscheinlich infolge der Zunahme von Zusammenstößen zwischen angeregten Molekülen diese eine geringe Neigung zur Zerstreuung ihrer Energie in die Form von kinetischer Translationsenergie der Moleküle zeigen. Dies würde gleichbedeutend sein mit einer Verkürzung der mittleren Lebensdauer der Moleküle im angeregten Zustand. Eine derartige Abkürzung der Lebensdauer gibt es nun tatsächlich, wie die direkten Messungen der Lebensdauer des angeregten Zustandes, die Gaviola[1]) mit seinem „Fluorometer" ausgeführt hat, zeigen. Wir führen hier die von Gaviola für Fluoresceinlösung gefundenen Werte an.

Tabelle 11.

Konzentration C in 10^{-3} g/cm^3 . .	0,53	1,05	2,63	5,27	13,15	26,3
Lebensdauer in 10^{-9} sec	5	4,9	4,6	4	1,4	0,4

Diese Verminderung der mittleren Lebensdauer der strahlungsfähigen Moleküle bei hohen Konzentrationen der Verbindung würde auf Grund der Perrinschen Theorie zu einer Zunahme des Polarisationsgrades führen: da die Moleküle nicht genügend Zeit haben würden, sich weit aus der ursprünglichen Richtung, in der sie angeregt wurden, herauszudrehen, würde somit die Polarisation näher bei ihrem oberen Grenzwert liegen. Die Versuche ergeben aber genau das Gegenteil. Das muß man wahrscheinlich folgendermaßen erklären: Perrin benutzt zu seiner Berechnung des mittleren Quadrats des Drehungswinkels der Farbstoffmoleküle in einer gegebenen Zeit τ den bekannten Einsteinschen Ausdruck, der nur auf geometrisch kugelförmige Moleküle anwendbar ist. Sind jedoch, wie es hier wirklich der Fall ist, die Moleküle sehr asymmetrisch gestaltet, so wird, trotzdem für jeden Freiheitsgrad die mittlere kinetische Energie der Rotation genau gleich der für jeden Translationsfreiheitsgrad ist, und trotzdem die Zusammenstöße zwischen den Molekülen die Herstellung dieser Gleichheit anstreben, doch bei jedem Zusammenstoß der mittlere Energieaustausch zwischen Rotations- und Translationsfreiheitsgraden sehr viel größer sein; d. h. es wird, trotzdem die mittlere kinetische Rotationsenergie eines asymmetrischen Moleküls genau die gleiche wie beim kugelsymmetrischen sein wird, die mittlere Schwankung der Rotations-

[1]) E. Gaviola, ZS. f. Phys. **42**, 862, 1927.

energie erheblich größer sein als für kugelförmige Moleküle. Dies wird insbesondere dann eintreten, wenn beide stoßenden Moleküle asymmetrisch geformt sind; aber auch bis zu einem gewissen Grade dann der Fall sein, wenn nur der eine Stoßpartner asymmetrisch ist.

Die im vorigen Absatz erwähnten Versuchsergebnisse lassen sich auf Grund dieses Gedankens leicht erklären. Die Farbstoffmoleküle sind höchst unsymmetrisch geformt, wogegen die Glycerinmoleküle in erster Näherung als fast kugelförmig angesehen werden können. (Diese Annahme findet beim Glycerin ihre Rechtfertigung durch die Beobachtungen von Vorländer und Walter; nach ihnen ist die durch Fließen der Flüssigkeit verursachte mechanische Doppelbrechung, die von der inneren Reibung der Flüssigkeit und von der asymmetrischen Gestalt ihrer Moleküle abhängt, für das Glycerin trotz seiner hohen Viskosität sehr klein.)

Bei geringen Konzentrationen des Farbstoffs ist die Zahl der Zusammenstöße zwischen den fluoreszierenden Molekülen untereinander viel zu klein gegenüber der Zahl der Zusammenstöße zwischen fluoreszierenden Molekülen und den Glycerinmolekülen. Aber selbst in diesem Falle wird die mittlere Drehung größer sein, als die Perrinsche Theorie sie ansetzt. Mit steigender Temperatur und dementsprechend zunehmender Zahl der Zusammenstöße müßte der wahre Wert von τ der Moleküle etwas kleiner werden, weil jetzt einige der angeregten Moleküle den darunterliegenden Grundzustand ohne Ausstrahlung erreichen. Dieser Schluß wird durch die direkten Messungen von Mehta[1]) gestützt; er findet, daß τ in der Tat, wenn auch sehr wenig, an Größe einbüßt. Bei asymmetrischen Molekülen verursacht eine Steigerung der Temperatur einen weiteren Effekt, nämlich stärkere Drehung der Moleküle aus ihren ursprünglichen Lagen, was eine Verminderung der Polarisation verursacht: das würde unter der Voraussetzung, daß wir die Perrinsche Theorie als richtig ansehen, ebenso wirken wie eine Zunahme von τ. Diese beiden Effekte, daß nämlich das einfache Auftreten von Zusammenstößen eine Verkleinerung von τ bewirkt, während andererseits die Asymmetrie des fluoreszierenden Moleküls sich als Vergrößerung des Effektivwertes von τ, wenn man es nach der Perrinschen Theorie berechnet, bemerkbar macht, gleichen sich fast aus, wodurch τ scheinbar temperaturunabhängig wird.

Vermehrt man andererseits die Konzentration der fluoreszierenden Moleküle, so wird die Stoßzahl zwischen den Molekülen untereinander merklich werden, und der Einfluß der unsymmetrischen Form wird sehr

[1]) S. Mehta, Private Mitteilung.

deutlich hervortreten; dadurch wird die Rotation der Moleküle so groß werden, daß sie den Polarisationsgrad hier wirklich herabzusetzen vermag.

Wenn die hier vorgetragenen Gedanken richtig sind, sollten wir erwarten, daß bei sehr geringer Konzentration der Moleküle, wo der Einfluß der asymmetrischen Gestalt unbeträchtlich ist, der absolute Wert von derselben Größenordnung sein sollte, wie sie die direkten Messungen von Gaviola ergeben. Dies ist in der Tat der Fall. Andererseits muß der für hohe Konzentrationen aus der Perrinschen Theorie berechnete Wert größer als der von Gaviola gegebene sein, was ebenfalls der Wirklichkeit entspricht.

Zum Schluß ist es mir ein großes Vergnügen, Herrn Prof. S. N. Bose und Herrn Dr. K. S. Krishnan für ihr freundliches Interesse an dem Verlauf dieser Arbeit zu danken. Ebenfalls danke ich den Behörden der Universität Dacca dafür, daß sie mir in jeder Beziehung die Möglichkeit gaben, diese Untersuchung im physikalischen Institut ihrer Universität auszuführen.

Bengal (Indien), Physics Laboratory, Dacca University.

Intensität und Polarisation der Raman-Streuung in Flüssigkeiten.

Von **A. Veerabhadra Rao** in Waltair (Indien).

(Eingegangen am 1. Juli 1935.)

Unter Verwendung eines schmalen Spaltes wurden die relativen Intensitäten und Polarisationszustände für die Q-Zweige der verschiedenen Raman-Schwingungslinien in C_6H_6, CCl_4, $CHCl_3$ und $AsCl_3$ beobachtet. Die Gesamtintensität der depolarisierten Raman-Linien, die bei allen diesen Flüssigkeiten ganz merklich ist, liefert einen erheblichen Beitrag zur Depolarisation des gesamten Streulichtes. Das ist von besonderer Bedeutung in Fällen wie dem CCl_4, die durch kleine Depolarisationsfaktoren charakterisiert sind.

1. Einleitung. Die über Intensität und Polarisation der Raman-Linien zur Verfügung stehenden Daten sind äußerst mager und stimmen, soweit sie von verschiedenen Beobachtern stammen, nicht überein. Wir sind daher an eine systematische Untersuchung dieser Frage gegangen, und die vorliegende Arbeit beschreibt unsere Versuchsergebnisse an CCl_4, C_6H_6, $CHCl_3$ und $AsCl_3$. Diese Ergebnisse werden mit den vorhandenen Daten verglichen und ihre Bedeutung diskutiert.

2. Versuchsanordnung. Zur Untersuchung wurden Mercksche extrareine Flüssigkeiten, die durch Destillieren staubfrei gemacht worden waren, benutzt. Als Flüssigkeitsbehälter diente ein etwa 4 cm weites und 15 cm langes Glasrohr, das am einen Ende abgerundet und am anderen in ein Horn ausgezogen war. Es war allseitig geschwärzt, wobei nur passende Öffnungen zur Beobachtung und Beleuchtung frei gelassen waren. Mit Hilfe eines großen Glaskondensors wurde das Licht eines 15 cm-Quarz-Quecksilberbogens in die Flüssigkeit konzentriert, und der gestreute Strahl wurde durch eine Linse kurzer Brennweite auf den Spektrographenspalt abgebildet. Durch Blenden und Schirme wurde alles äußere Licht abgeblendet. Zur Untersuchung der Polarisation diente ein Wollaston-Doppelbildprisma, durch das der gestreute Strahl in die vertikale (senkrechte) und horizontale (parallele) Komponente zerlegt wurde, die dann durch eine Linse auf den Spektrographenspalt als zwei deutlich getrennte und scharfe Bilder abgebildet wurden. Es wurden ein Zwei-Prismen-Glasspektrograph hoher Lichtstärke und ein Apparat konstanter Ablenkung benutzt. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 20 und 60 Stunden.

Auf jede Platte wurde auch eine Reihe von Intensitätsmarken aufgenommen, die durch Veränderung der Spaltbreite unter Verwendung einer Wolfram-Bandlampe als Strahlenquelle, die an einer 220 Volt-Batterie lag,

gewonnen waren. Jedes Raman-Spektrum wurde mit seinen Intensitätsmarken mit einem Mollschen Mikrophotometer photometriert. Aus den Intensitätsmarken wurden die Schwärzungskurven gegen den Logarithmus der Intensität für die verschiedenen Spektralgebiete, in denen die zu untersuchenden Linien lagen, konstruiert. Der Polarisationszustand jeder Linie ergibt sich dann leicht aus der Ablesung der Intensitäten, die nach den Schwärzungs-Intensitätskurven den Schwärzungen der beiden Komponenten entsprechen. Die relativen Intensitäten der verschiedenen Linien in der gesamten Streuung ergeben sich aus der Kenntnis der Intensitätsverteilung des von der Wolfram-Bandlampe ausgesandten kontinuierlichen Spektrums. Diese wird aus der Farbtemperatur der Lampe ermittelt, die ihrerseits der der Lampe beigefügten Eichtabelle (Strom-Temperatur) entnommen wird. Seien I'_a und I'_b die für die Linien a und b beobachteten Intensitäten relativ zu den entsprechenden Intensitätsmarken und i_a und i_b die Intensitäten der entsprechenden Gebiete des von der Lampe emittierten kontinuierlichen Spektrums, so sieht man leicht, daß das Verhältnis der absoluten Intensitäten der Linien a und b gegeben ist durch

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{I'_a \cdot i_a}{I'_b \cdot i_b}.$$

Alle Depolarisationsmessungen nach diesem Verfahren kranken an Fehlern, die hauptsächlich durch die schiefe Brechung des gestreuten Strahles an den Prismenoberflächen im Spektrographen und dadurch entstehen, daß der einfallende und der gestreute Strahl nicht genau senkrecht aufeinander stehen. Diesen Fehlern wird in der üblichen Weise Rechnung getragen[1]).

Tabelle 1. CCl_4.

Linie	$\frac{I_{Raman}}{I_{Rayleigh}} \cdot 10^3$				Depolarisation P		
	Daure[2])	Carelli u. Went[3])	Dhar[4])	Verfasser	Simons[5])	Cabannes u. Rousset[6])	Verfasser
217	10	18	1,9	3,0	0,88	0,83	0,89
315	13	22	3,4	3,6	0,93	0,79	0,83
459	6	16	3,0	2,52	0,05	0,05	~ 0
762	7,5	6	1,2	0,81	0,87	$\sim 0{,}86$	0,79
792				0,75			0,78

[1]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **7**, 79, 1932. — [2]) P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929. — [3]) A. Carelli u. J. J. Went, ZS. f. Phys. **76**, 236, 1932. — [4]) J. T. Dhar, Ind. Journ. Phys. **9**, 189, 1934. — [5]) L. Simons, Comm. Soc. Scient. Fenn. **6**, 13, 1932. — [6]) J. Cabannes u. A. Rousset, Ann. de phys. **19**, 229, 1933.

Tabelle 2. C_6H_6.

Linie	$\frac{I_{Raman}}{I_{Rayleigh}} \cdot 10^3$				Depolarisation P	
	Daure	Carelli u. Went	Dhar	Verfasser	Simons	Verfasser
607	—	1,28	3,5	0,44	0,86	0,95
851	—	0,93	1,9	0,21	—	—
992	5	10,9	9,5	4,2	0,07	0,05
1181	1,5	2,4	4,5	0,5	0,89	0,98
1586	2,5	1,8	3,8	0,14	0,89	0,85
1608				0,25	0,81	0,75
3046	7	6,6	—	1,23	0,89(?)	0,88
3063				1,57	0,34	0,30

Tabelle 3. $CHCl_3$.

Linie	$\frac{I_{Raman}}{I_{Rayleigh}} \cdot 10^3$		Depolarisation P		
	Dhar	Verfasser	Simons	Cabannes u. Rousset	Verfasser
261	5,4	2,5	0,87	0,70	0,95
366	4,0	1,9	0,19	0,22	0,18
667	2,4	2,1	0,07	0,06	0,06
759	1,7	0,49	0,88	0,68	0,80
1213	—	0,31	0,87	0,86	0,60
3020	—	0,67	0,20	0,32	0,31

Tabelle 4. $AsCl_3$.

Linie	$\frac{I_{Raman}}{I_{Rayleigh}} \cdot 10^3$	Depolarisation P	
	Verfasser	Cabannes u. Rousset	Verfasser
158	5,26	$\simeq 6/7$	0,95
194	1,95	0,61	0,54
370	2,84	$\simeq 6/7$	0,64
405	3,21	0,08	0,07

3. Ergebnisse. Die Tabellen 1 bis 4 enthalten die von mir gefundenen gemittelten Intensitäts- und Polarisationswerte der verschiedenen Raman-Linien für CCl_4, C_6H_6, $CHCl_3$ und $AsCl_3$. Zum Vergleich sind ihnen die aus anderen Arbeiten stammenden, entweder nach der Methode der Intensitätsmarken oder nach der Keilmethode gewonnenen Ergebnisse beigefügt.

4. Diskussion der Ergebnisse. Die obigen Werte für Intensität und Polarisation beziehen sich auf Messungen an den Spitzen der beobachteten Linien, die mit schmalem Spalt aufgenommen sind. Das ist nicht ganz stichhaltig, da man jetzt wohl weiß, daß jede Linie ihre eigene charakteristische Struktur hat; aber dies Verfahren hat den Vorzug, daß bei ihm die auf beiden

Seiten der depolarisierten Linien liegenden Flügel befriedigend eliminiert werden. Man darf jedoch nie vergessen, daß die Genauigkeit aller derartigen Messungen durch das Auflösungsvermögen des Instruments begrenzt ist, und daß die beobachteten Zahlen daher nur eine gute Annäherung an die wirklichen Intensitäten der *Q*-Zweige der Schwingungslinien darstellen.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht als wichtiges Ergebnis hervor, daß die depolarisierten Raman-Linien einen merklichen Beitrag zu der beobachteten klassischen Depolarisation der Flüssigkeiten liefern. Bei Substanzen wie C_6H_6 mit großen Depolarisationsfaktoren fällt ein derartiger Beitrag nicht sehr ins Gewicht; aber bei Substanzen wie CCl_4, mit kleinen Depolarisationsfaktoren ist das ganz anders. Man sieht aus dieser Untersuchung, daß die Gesamtintensität der depolarisierten Raman-Linien, der Stokesschen sowie der anti-Stokesschen zusammen, etwa 1% der gesamten Streuung des CCl_4 beträgt, also der Beitrag zur Depolarisation etwa 0,5%. Überdies ist gezeigt worden[1]), daß die Rayleigh-Streuung in CCl_4 von merklich intensiven Flügeln begleitet ist, die einen großen Beitrag zur gesamten Depolarisation liefern. Wir sehen also, daß die beobachtete klassische Depolarisation von etwa 4%, die bisher der Rayleigh-Streuung des CCl_4 zugeschrieben worden ist, ziemlich weitgehend von der Beimischung depolarisierter verschobener Strahlung stammen kann. Die wahre Rayleigh-Streuung sollte also, wenn sie von dieser verschobenen Strahlung getrennt würde, einen viel geringeren Depolarisationsgrad erwarten lassen, und dies Ergebnis ist insofern wichtig, als CCl_4 ein symmetrisches tetraedrisches Molekül ist.

Es muß hier erwähnt werden, daß die in den vorangehenden Tabellen gegebenen Zahlen zwar die relativen Intensitäten der verschiedenen Raman-Linien ziemlich genau wiedergeben, daß sie aber bezüglich der absoluten Größe nur Näherungswerte darstellen. Das liegt an dem so sehr großen Intensitätsunterschied zwischen den Raman- und den Rayleigh-Linien.

Mein bester Dank gebührt Herrn S. Bhagavantam, dessen lebhaftes Interesse an dem Fortgang dieser Arbeit mir eine Quelle ständiger Ermutigung gewesen ist.

Waltair, Department of Physics, Andhra University, 8. Juni 1935.

[1]) S. Bhagavantam, l. c.

Zerstäubung von Metallen durch Aufprall langsamer Ionen und Messung des Schwellenwertes der Zerstäubung *).

Von **Heinrich Lüder** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1935.)

Die Zerstäubung dünner Metalldrähte durch auftreffende Ionen wird aus der Widerstandänderung ermittelt und der Schwellenwert der Kathodenzerstäubung gemessen. Die Ionen werden entweder senkrecht aus einer Edelgasglühkathodenentladung gezogen oder aus Glühanoden erhalten und dann auf die Zerstäubungskathode beschleunigt. Die gemessenen Schwellenwerte werden mit theoretisch berechneten Werten verglichen.

Die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung ist in vielen älteren — Zusammenstellung bei Kohlschütter (1)[1]) — und mehreren neuen Arbeiten untersucht worden — v. Hippel (2), Güntherschulze (3), Blechschmidt (4) und Blechschmidt und v. Hippel (5). Soweit dort versucht wurde, einen Schwellenwert der Zerstäubung zu finden, mußte man sich darauf beschränken, von den mit 500 und 1000 Volt erhaltenen Meßwerten auf die Zerstäubung Null zu extrapolieren. Dabei trat bisweilen die Vermutung auf, daß der normale Kathodenfall auch der Schwellenwert der Zerstäubung sei.

Um die Zerstäubung bei niedrigen Spannungen messen zu können und um einen Ionenstrom möglichst einheitlicher Geschwindigkeit zu haben, ist von Güntherschulze und Meyer (6) folgende Anordnung benutzt worden: Aus einer Glühkathodenentladung in Edelgasen und in Quecksilber werden durch ein Feld senkrecht zur Hauptentladung Ionen auf eine Zerstäubungskathode beschleunigt. Die abgestäubte Menge wird mit einer eingebauten Federwaage oder durch übliche Wägung bis zu 150 Volt herab gemessen. Unter 0,01 mm Hg ist die Zerstäubung unabhängig vom Druck.

Im Forschungslaboratorium der General Electric Company (7) wurde das Gitter von Dreielektrodenröhren bei einem Edelgasdruck von höchstens 0,02 mm Hg zerstäubt. Die Widerstandszunahme des Gitters diente als Maß für die abgestäubte Menge. Die Extrapolation von 100 Volt und darüber auf den Wert der Zerstäubung Null ergab bei verschiedenen Röhren jedoch ganz wesentlich verschiedene Schwellenwerte.

---

*) Von der Technischen Hochschule Berlin genehmigte Dissertation.

[1]) Die in Klammern gesetzten Ziffern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Abhandlung.

Kingdon und Langmuir (8), (9) haben als erste Schwellenwerte gemessen, und zwar durch Zerstäubung von thoriertem Wolframdraht durch Edelgas-, Wasserstoff-, Quecksilber- und Caesiumionen. Die Zerstäubung wird durch die Änderung der Elektronenemission, die proportional der Thoriumbedeckung ist, gemessen. Über ähnliche Versuche haben Hull (10) und Morgulis und Bernadiner (19) berichtet. Holst gibt den Schwellenwert einer Entladung zwischen Wolframelektroden durch Beobachtung der Beschlagsdichte der Glaswand zu etwa 20 Volt an (11).

Um die Zerstäubung von Metallen bei niedrigen Aufprallgeschwindigkeiten der Ionen zu messen und festzustellen, ob ein Schwellenwert vorhanden ist, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche gemacht. Die Zerstäubung wurde zunächst mit Ionen aus einer Gasentladung durchgeführt, deren Geschwindigkeitsverteilung mit der in Fig. 1 dargestellten Anordnung

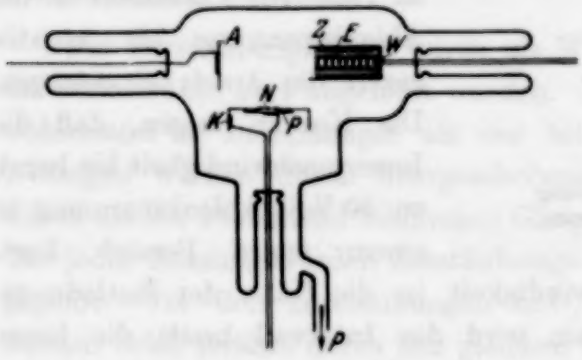


Fig. 1. Anordnung zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung der Gasionen.

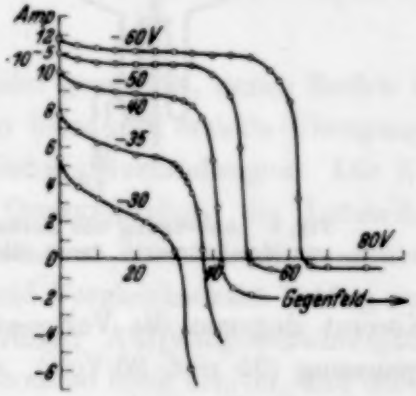


Fig. 2. Geschwindigkeitsverteilung der Ionen bei verschiedenen Ablenkspannungen.

gemessen wurde. Aus einer Argonentladung zwischen der Glühkathode E und dem Anodenblech A wurden die Ionen zum Käfig K hin beschleunigt. Als Glühkathode der Hauptentladung dienten zunächst mit Bariumazid formierte Nickelstreifen, die passend gefaltet und durch einige Ampere direkt geheizt wurden. Diese Form genügte nicht; denn bei geringem Überheizen trat starkes Verdampfen des Oxyds ein, das die Zerstäubungsmessung störte. Um dies zu vermeiden, wurden Hohlkathoden gebaut. Die endgültige Form wurde in Anlehnung an die Ausführungen technischer Glühkathoden aufgebaut [z. B. Hull (10)]. In Fig. 1 sitzt die Wolframwendel W in einem Molybdänzylinder und heizt die außen fächerförmig angeordneten, mit Bariumazid oder technischen Pasten formierten Nickelbleche E auf dunkle Rotglut. Zwei äußere Zylinder Z dienen als Wärmeschutz, der durch zwischengelegte Quarzfäden verstärkt wird. Die Kathode wurde nach

beendeter Formierung nur auf ganz schwache Rotglut geheizt, damit jede merkliche Verdampfung vermieden wurde. Der Entladungsstrom betrug bei einem Argondruck von 0,02 mm Hg etwa 1 Amp. Die Kühlung erfolgte durch kräftiges Anblasen von Preßluft. Die Gasfüllung wurde nach jeder Messung erneuert.

Die Geschwindigkeit der abgelenkten Ionen wurde mit der Gegenfeldmethode gemessen. Die aus der Hauptentladung herausgezogenen Ionen treffen auf den Käfig K. Ein Teil von ihnen kann durch ein vorn angeschweißtes Nickelnetz N in das Gegenfeld, das zwischen K und der Platte P liegt, eintreten. Die Abhängigkeit des Stromes in P von der Gegenspannung zeigt Fig. 2. Die Brennspannung der Hauptentladung beträgt 32 Volt. Als Parameter ist die Ablenkspannung als negativ gegen die Anode eingetragen. Die Kurven zeigen, daß die Ionengeschwindigkeit bis herab zu 40 Volt Ablenkspannung in einem engen Bereich liegt. Kommt dagegen die Voltgeschwindigkeit in die Nähe der Entladungsspannung (35 und 30 Volt), dann wird das Intervall breit; die Ionen sind für die Zerstäubungsmessungen unbrauchbar.

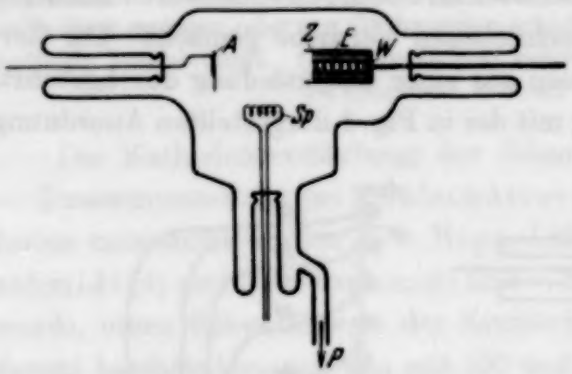


Fig. 3. Anordnung zur Zerstäubung von Metallwendeln durch Gasionen.

Für die Messung der geringen Zerstäubung kommt eine Wägung nicht mehr in Betracht. Es besteht die Möglichkeit, die ab- bzw. auf einem Auffänger aufgestäubten Mengen durch ihren elektrischen Widerstand zu messen. Da jedoch Vorversuche gezeigt haben, daß der Widerstand einer auf Glas, Quarz oder Glimmer aufgefangenen Metallschicht sich ständig ändert und auch durch künstliches Altern (Erwärmen auf Temperaturen, die die Schicht noch nicht gefährden) noch nicht oder nicht genau genug zeitlich konstant bleibt, wurde die Zerstäubung durch die Widerstandsabnahme eines dünnen Drahtes gemessen. Die benutzte Anordnung zeigt Fig. 3.

Die auf den Zerstäubungsdraht auftreffenden Ionenströme waren bei einer Ablenkspannung von —40 Volt gegen Anode:

Hauptentladung	Zerstäubungsstrom
0,95 Amp.	21 mA
0,6 „	16 „
0,4 „	10 „

Der Widerstand des Zerstäubungsdrahtes wurde in Brückenschaltung mit Spiegelgalvanometer als Nullinstrument und Akkumulator als Spannungsquelle gemessen. Es zeigte sich, daß die Widerstandsschwankungen infolge von Temperaturänderungen die Messung der Zerstäubung störten. Um das zu vermeiden, wurde der Widerstand des Zerstäubungsdrahtes mit dem eines Vergleichsdrahtes aus dem gleichen Metall, von gleichem Durchmesser und möglichst gleicher Länge verglichen, der in einem gesonderten Glasrohr ausgespannt war. Entladungsgefäß und Vergleichsrohr hatten die gleiche Gasfüllung und tauchten dicht nebeneinander in ein Wasserbad. Die Temperatur beider Drähte war hierdurch stets gleich und außerdem wurde die Badtemperatur für zwei aufeinanderfolgende Messungen auf gleiche Höhe gebracht. Gleich nach der Zerstäubung wurde der Meßstrom eingeschaltet; erst nach beinahe einer Stunde gelang es, in der Brücke ein konstantes Widerstandsverhältnis zu erhalten, sofern im Arbeitsraum keine Temperaturschwankungen vorkamen.

Der Zerstäubungsdraht wurde als Wendel gewickelt, deren Enden an die Haltedrähte hart angelötet wurden. Der hierdurch erzielte Übergangswiderstand ist zuverlässiger als der bei Schweißverbindungen. Die Zuleitungen wurden durch übergeschobene Quarzröhrchen, die Lötstellen durch die als Flußmittel benutzten Glasperlen vor Zerstäubung geschützt. Vor jeder Messung wurden Zerstäubungs- und Vergleichsdraht kräftig ausgeglüht. Vor den Zerstäubungen mit geringer Aufprallgeschwindigkeit wurden beide Drähte durch den gleichen Strom so hoch erhitzt, daß durch Verdampfen der Drahtdurchmesser wesentlich verringert, die Meßgenauigkeit dadurch erhöht wurde. Von vornherein dünneren Draht auszuspannen, scheiterte an der Handhabung beim Aufspannen und Wickeln der Spiralen. Als Ausgangsmaterial wurde fast stets Draht von 0,05 mm Durchmesser benutzt.

Als erste Messung wurde eine Kupferspirale mit Spannungen von 100 bis 600 Volt zerstäubt. Fig. 4 zeigt die Meßwerte. Als Ordinatenmaßstab ist die aus der Widerstandszunahme, den Abmessungen des Drahtes, dem spezifischen Widerstand, der Dichte des Metalles und dem Ionenstrom berechnete Anzahl Metallatome, die durch ein auftreffendes Ion zerstäubt werden, aufgetragen.

Bei längerer Benutzung besteht die Gefahr, daß die Zerstäubungsdrähte ungleichmäßig abgebaut werden und dadurch die Widerstandsmessung als Maß für die Zerstäubung unbrauchbar wird. Um das zu verhindern, wurden die Drähte oft erneuert. Zu dem Zweck wurde die Vakuum-

apparatur mit getrocknetem Stickstoff von etwas über Atmosphärendruck gefüllt. Der Schliff mit dem Zerstäubungsdraht wurde dann schnell ausgewechselt. Die volle Emission der Glühkathode blieb ohne neue Formierung erhalten.

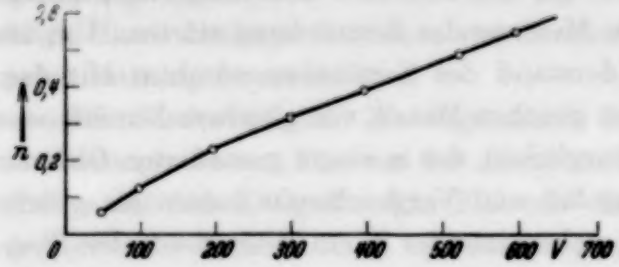


Fig. 4. Zerstäubung von Cu mit Ar-Ionen hoher Spannung.

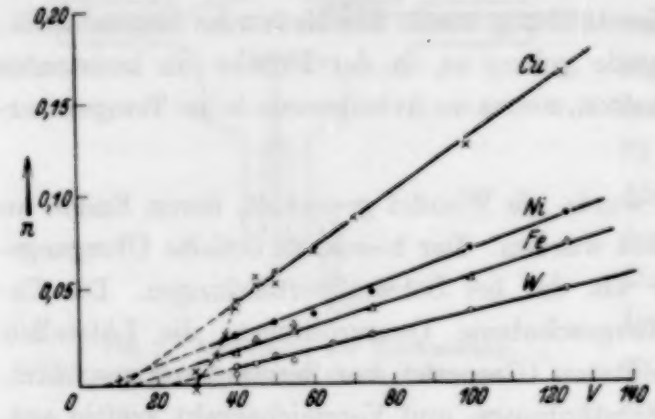


Fig. 5. Zerstäubung von Cu, Ni, Fe und W durch langsame Ar-Ionen.

Die Fig. 5 zeigt die Zerstäubung von Kupfer, Nickel, Eisen und Wolfram durch Argonionen. Durch die Meßpunkte sind Gerade gelegt. Die Zerstäubungsintensität ist für Kupfer am stärksten, geht für Nickel und Eisen zurück und ist bei Wolfram am kleinsten. Da nach dem vorher gemessenen Geschwindigkeitsspektrum unter 40 Volt keine brauchbaren Werte zu erhalten sind, wurde nur Kupfer noch bis 30 Volt zerstäubt. Die Meßpunkte fallen bereits von 37,5 Volt an stark ab. Wenn die ausgezogenen Geraden bis zum Schnitt mit der Abszissenachse extrapoliert werden, so ergeben sich die Werte:

Nickel	7 Volt
Kupfer	12 „
Eisen	14 „
Wolfram	24 „

Nach Messungen, über die weiter unten berichtet wird, fällt die Zerstäubungskurve angenähert geradlinig zum Schwellenwert ab. Es ist danach anzunehmen, daß, wenn überhaupt ein Schwellenwert vorhanden ist, die durch Extrapolation erhaltenen Werte diesen wahrscheinlich darstellen.

Die oben wiedergegebenen Zerstäubungsmessungen mit Ionen einer Gasentladung haben gezeigt, daß der Schwellenwert unter den mit dieser Versuchsanordnung erreichten Zerstäubungsspannungen liegt. Der geringe Gasdruck von $^1/_{100}$ mm Hg verhindert, die Brennspannung der Haupt-

entladung und damit die Zerstäubungsspannung weiter zu senken. Infolgedessen wurden weitere Messungen mit von einer Glühanode emittierten Alkaliionen gemacht.

Die Glühanode mit der bisher größten Ionenemission ist von Kunsman (13) angegeben worden: Die verwendete Substanz wurde ursprünglich als Katalysator gebraucht und dann etwas geändert (98% Fe_3O_4, 1% Al_2O_3, 1% z. B. $NaNO_3$) als Ionenquelle benutzt. Das Gemisch wird mit Paraffinöl auf ein Platinblech aufgetragen und 24 Stunden zum Teil in Wasserstoff ausgeglüht. Als leistungsfähigste Form der Glühanode hat Nordmeyer (14) einen Ionenofen beschrieben, der in einem geheizten Speicksteinkörper einen mit Kunsman-Paste gefüllten Platintiegel trägt. Durch Verwendung chemisch sehr reiner Substanzen erhält er eine homogene und zeitlich konstante Ionenquelle.

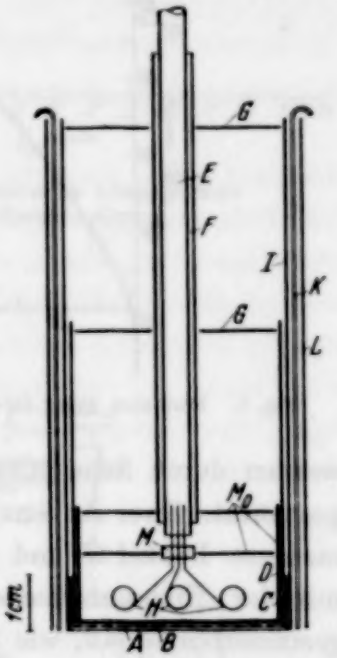


Fig. 6. Aufbau der Glühanode.

Zunächst wurden Glühanoden nach den Kunsmanschen Angaben gebaut, jedoch ohne Verwendung von Paraffinöl oder anderen Bindemitteln. Es zeigte sich, daß die Gasabgabe während der Ionenemission sehr groß war. Da es für die Zerstäubung bei kleinen Aufprallgeschwindigkeiten notwendig ist, adsorbierte Schichten auf den Metallen nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde eine neue Zusammensetzung der Substanz benutzt: An Stelle von Fe_3O_4 wurde reines Eisenpulver verwendet, das durch gleichzeitige Hochfrequenz- und Strahlungsheizung kräftig auf Eisenblech aufgesintert wurde. Al_2O_3 blieb ganz fort. Die Alkalien wurden in Form ihrer Chloride auf die Eisenoberfläche aufgestreut und danach im Vakuum erhitzt. Nach dem Schmelzen nahm das Eisen die Salze auf. Natriumanoden wurden auch aus Natriumazid[1]) hergestellt, das auf das Eisenpulver aufgetragen und dann verpufft wurde. Nach kräftigem Ausheizen während eines Tages waren die Anoden betriebsbereit.

Der Aufbau der Glühanode geschah so, daß eine große emittierende Fläche, wirkungsvolle Heizung, guter Wärmeschutz nach außen und geringe Gasabgabe erzielt und leichtes Auswechseln der emittierenden Substanzen

[1]) Natriumazid wurde für diesen Zweck erstmalig von W. Schütze verwendet.

ermöglicht wurde. Fig. 6 zeigt die Einzelheiten. Die Glühanode besteht aus einem Zylinder, dessen Stirnfläche die emittierende Substanz trägt und in dessen Innern drei Wolframwendeln diese durch Strahlung heizen. Der Eisenblechzylinder D trägt auf der Stirnfläche A ein angeschweißtes Nickelnetz C. Das Eisenpulver B wird in das Netz hineingedrückt und dann aufgesintert. Das Nickelnetz verhindert ein Abplatzen der Substanz im späteren Betrieb der Anode. Drei Spiralen H aus Wolframdraht von 0,3 mm Durchmesser dienen zur Heizung (16 Volt, 15 Amp.). E ist die Stromzuleitung und F deren Isolation durch übergeschobene Quarzröhrchen. Die die Heizung umgebenden Eisenbleche der Anode

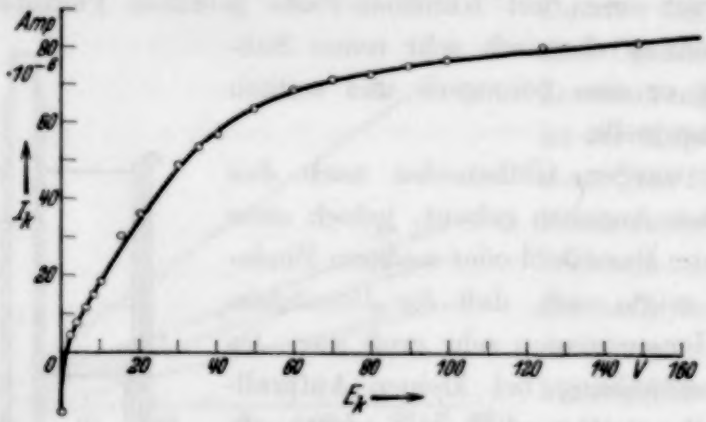


Fig. 7. Emission einer Cs-Glühanode in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

werden durch Schutzflächen *Mo* aus Molybdänblech vor dem Schmelzen geschützt. Zwei Außenzylinder I und L, durch Quarzfäden getrennt, und mehrere Deckel G und *Mo* dienen als Wärmeschutz. Der Zylinder D mit der Emissionsmasse ist leicht herauszunehmen und wird in einem gesonderten Gefäß, wie oben beschrieben, formiert. Alle Teile der Glühanode sind mit dem Glühsender ausgeheizt.

Die Emission der Glühanoden betrug bis zu 10^{-4} Amp. bei 200 Volt angelegter Spannung. Die Stromspannungskurve für eine Caesiumanode zeigt Fig. 7.

Bei den Zerstäubungsmessungen konnte infolge der niedrigen Spannung und der gewählten Anordnung nicht der volle Emissionsstrom ausgenutzt werden. Um einen möglichst großen Strom zu erhalten, wurde dicht vor der Glühanode ein Nickeldrahtnetz befestigt, das gegenüber dem Anodenkörper um 5 Volt negativer war. Die Wirkung des Gitters zeigt Fig. 8. Aufgetragen ist als Ordinate der Ionenstrom an der Zerstäubungskathode und als Abszisse die negative Gitterspannung gegen die Anode.

Trotz sorgfältiger Vorbereitung gaben die Glühanoden ständig geringe Gasmengen ab. Infolgedessen wurden sämtliche Messungen bei laufender

Pumpe gemacht. Der Pumpweg war sehr kurz und von großem Durchmesser. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 9. Glühanode A und Gitter G sind an einem Schliff befestigt, die Zerstäubungskathode D an einem anderen, der schräg seitlich sitzt. In einem zweiten Rohr ist der Vergleichsdraht V ausgespannt. Da sich bei den Messungen zeigte, daß die Spirale D bis auf schwache Rotglut erhitzt werden muß, damit die neutralisierten Ionen und die aufgetroffenen Alkaliatome schnell genug wieder verdampfen, wurde eine Halterung aus Quarz H hierfür hergestellt. Diese verhinderte, daß die Zerstäubungsspirale beim Erhitzen ihre Form verändert und die Windungen sich berühren. Nach dem Ausspannen des Zerstäubungsdrahtes wurde dessen Durchmesser durch thermische Verdampfung stark verringert. Als Folge zeigte sich auf der Quarzhalterung ein Metallniederschlag, der durch die Zerstäubung während der Messung und durch auftreffende neutrale Alkaliatome verstärkt wurde. Die Leitfähigkeit dieser Schicht täuschte eine zu geringe Zerstäubung vor. Um das zu vermeiden, wurde das Quarzgestell durch Quarzröhrchen und Glimmerscheiben so abgedeckt, daß das Entstehen einer leitenden Verbindung parallel zum Zerstäubungsdraht verhindert wurde. Die Einzelheiten zeigt Fig. 10. Am Halter H sitzt ein Ring Ri aus Quarz, der mehrere Stützen S trägt, an denen die Zerstäubungsspirale Sp ausgespannt ist. Durch eng anliegende und oben mit breiter Wulst versehene Quarzröhrchen R werden die Stützen vor Bestäubung geschützt. Durch zwei Glimmerscheiben, von denen die obere S_1 die

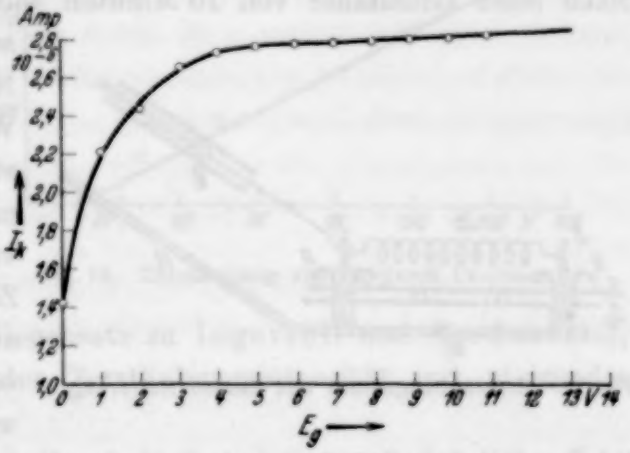


Fig. 8. Ionenstrom in Abhängigkeit von der Gitterspannung.

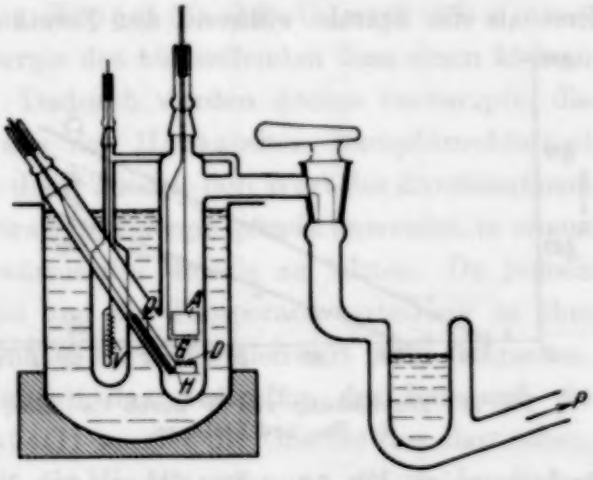


Fig. 9. Zerstäubungsanordnung mit Glühanode und Vergleichsdraht.

Stützen und die Röhrchen nicht berührt, die untere S_2 dagegen diese sehr eng umschließt, wird der Ring *Ri* geschützt.

Zur Kontrolle wurde in einem Vorversuch eine so geschützte Quarzhalterung durch thermische Verdampfung einer Wolframspirale bestäubt. Nach einer Glühdauer von 10 Minuten wurde auf der oberen Glimmerscheibe bereits ein schwacher Niederschlag sichtbar. Der Widerstand zwischen den Haltestäben hatte sich inzwischen nicht geändert. Im Hochvakuum ließ sich nach erfolgter Zerstäubung der Temperaturausgleich der Drähte sehr schwer erreichen. Deshalb wurde bei abgestellter Pumpe Edelgas in das Gefäß eingelassen, durch dessen Wärmeübertragung sich das Temperaturgleichgewicht besser und schneller einstellte. Die Zerstäubungen bei Zimmertemperatur ergaben stark schwankende Werte. Erst als die Spirale während der Zerstäubung durch isoliert aufgestellte Akkumulatoren auf schwache Rotglut erhitzt wurde, gelang es, reproduzierbare Meßpunkte zu erhalten. Durch die Heizung werden die auf dem Metall befindlichen neutralisierten Ionen und die aufgetroffenen Atome schnell wieder verdampft. Die Zerstäubung eines Wolframdrahtes zeigt Fig. 11. Die Werte für die höheren Spannungen sind an Drähten mit 0,05 mm Durchmesser gewonnen, die für die kleineren an durch thermische Verdampfung erhaltenen dünneren Drähten. Durch die Meßpunkte sind Gerade gelegt. Die Werte für Cs und Rb, sowie für K und Na fallen zusammen und lassen sich erst über 100 Volt trennen. Die Zerstäubung durch Lithium ist sehr gering und beginnt erst oberhalb 80 oder 90 Volt. Die Meßpunkte liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenze. Der Schwellenwert für Cs und Rb liegt zwischen 10 und 20 Volt. Die Zerstäubung durch K und Na beginnt zwischen 30 und 40 Volt.

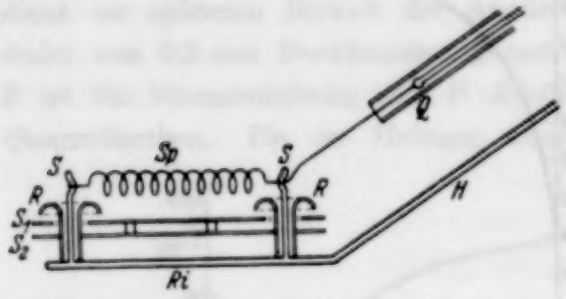


Fig. 10. Zerstäubungsdraht und dessen Halterung.

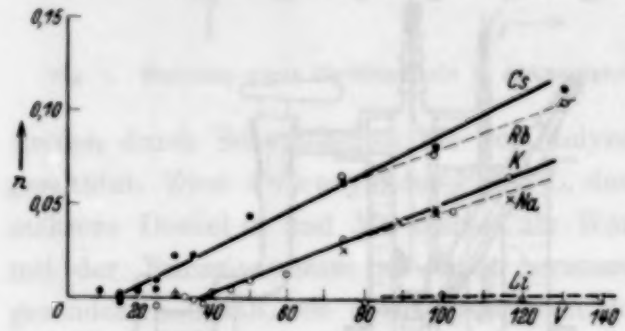


Fig. 11. Zerstäubung von W durch Cs-, Rb-, K-, Na- und Li-Ionen.

Fig. 12 zeigt die Zerstäubung von Cu durch Cs. Der Schwellenwert liegt unter 20 Volt.

Es wurde versucht, den Einfluß der Temperatur des Drahtes auf seine Zerstäubung zu ermitteln. Innerhalb des Bereiches zwischen thermischer Verdampfung des Metalles bei zu hoher und Kondensation der Alkalien bei zu niedriger Temperatur war keine Abhängigkeit zu bemerken. Das steht in Übereinstimmung mit Blechschmidt (4) und der General Electric (7), die keinen Einfluß der Temperatur finden, aber im Gegensatz zu Ingersoll und Sordahl (15), die eine geringe Erhöhung der Zerstäubungsintensität mit steigender Temperatur feststellen.

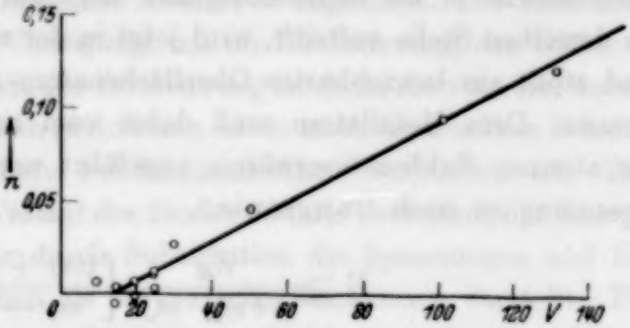


Fig. 12. Zerstäubung von Cu durch Cs-Ionen.

Anschließend sollen die erhaltenen Meßergebnisse mit den Schwellenwerten, die sich aus den verschiedenen Theorien der Kathodenzerstäubung ergeben, verglichen werden.

Die Verdampfungstheorie — v. Hippel (5), (12), Cowsik (16) u. a. — behauptet, daß die kinetische Energie des auftreffenden Ions einen kleinen Bezirk des Metalls hoch erhitzt. Dadurch werden Atome verdampft; die Stärke der Verdampfung wird aus der Hertzschen Dampfdruckformel ermittelt. Als Schwellenwert gibt diese Theorie den Wert der durchlaufenen Ionenspannung, bei dem die übertragene Energie gerade ausreicht, in einem Punkt die atomare Sublimationswärme des Metalls zu leisten. Da jedoch die Größe des erhitzten Bereiches und die Temperaturverteilung in ihm unbekannt sind, läßt sich zahlenmäßig der Schwellenwert nicht übersehen.

Die kinetische Theorie behandelt das Auftreffen des Ions auf die Kathode als Stoßproblem. Holst (11) wendet die Gesetze des elastischen, zentralen Stoßes an und berechnet die Mindestspannung, die ein Ion haben muß, damit das gestoßene Metallatom im Rückschwung die Bindungsenergie des Gitters überwinden kann. Den Schwellenwert gibt in der Holstschen Theorie die Formel:

$$V \geqq \frac{\lambda_M (m_J + m_M)^2}{4\, e\, m_J \cdot m_M},$$

hierbei ist:

λ_M = atomare Sublimationswärme,
m_J = Masse des Ions,
m_M = Masse des Metallatoms,
e = Ladung des Elektrons.

Kingdon und Langmuir (8) berechnen im Gegensatz hierzu den Schwellenwert wie folgt: Ein erstes Ion drückt ein Metallatom der vordersten Atomschicht in die dahinterliegende Lage zurück. Ein zweites Ion, das an derselben Stelle auftrifft, wird jetzt in der zweiten Atomlage reflektiert und stößt ein benachbartes Oberflächenatom aus der vordersten Schicht heraus. Dem Metallatom muß dabei vom reflektierten Ion mindestens die atomare Sublimationswärme zugeführt werden. Die dazu notwendige Spannung ist nach Langmuir:

$$V \geqq \frac{\lambda_M}{4\,e\,m_M \cdot m_J} \cdot \left[\frac{(m_J + m_M)^2}{m_J - m_M}\right]^2.$$

In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Schwellenwerte mit den nach Holst und Langmuir berechneten zusammengestellt:

1. Nach dem Atomgewicht des Ions geordnet:

Ion	Metall	Holst	Langmuir	Gemessen	
Cs^+	W	10,2	372,0	15	
Cs^+	Cu	4,2	34,9	15	
Rb^+	W	11,5	82,5	15	
Ar^+	W	16,1	38,9	24	
Ar^+	Fe	4,4	157,5	14	extrapoliert
Ar^+	Ni	4,1	112,6	7	
Ar^+	Cu	3,9	61,2	12	
K^+	W	17,3	38,7	36	
Na^+	W	23,9	39,5	36	
Li^+	W	66,7	77,7	80	

2. Nach dem Atomgewicht des Metalles geordnet:

Metall	Ion	Holst	Langmuir	Gemessen	
W	Cs^+	10,2	372,0	15	
W	Rb^+	11,5	82,5	15	
W	Ar^+	16,1	38,9	24	extrapoliert
W	K^+	17,3	38,7	36	
W	Na^+	23,9	39,5	36	
W	Li^+	66,7	77,7	80	
Cu	Cs^+	4,2	34,9	15	
Cu	Ar^+	3,9	61,2	12	
Ni	Ar^+	4,1	112,6	7	extrapoliert
Fe	Ar^+	4,4	157,5	14	

Eine dritte Betrachtungsweise für den Schwellenwert ergibt die Benutzung des von Born und v. Kármán (17) zur Berechnung der spezifischen Wärme verwendeten Gittermodells: Für eine Kette von Metallatomen, die durch elastische Kräfte mit ihren Nachbarn gekoppelt sind, können die

Bewegungsgleichungen für den Fall aufgestellt werden, daß ein Teilchen der Kette von einem Ion getroffen wird, während alle anderen in Ruhe sind. Ein Teil der Energie wird durch die Atomkette abgeleitet. Der Rest steht dem getroffenen Atom zur Verfügung, um im Rückschwung das Gitter zu verlassen. Der Schwellenwert der Zerstäubung ist dann die vom Ion durchlaufene Spannung, bei der dem gestoßenen Atom nach einer halben Schwingungsdauer noch die atomare Sublimationswärme verblieben ist. Den besten Überblick über den Verlauf des Stoßes und die Verteilung der Energie gibt Schrödinger (18), der durch Substitution die Spannungen und Geschwindigkeiten aller Teilchen als Besselsche Funktionen darstellt. Für die spezielle Anfangsbedingung, die hier vorliegt — die Geschwindigkeit des gestoßenen Teilchens habe den aus den Stoßgesetzen berechneten Wert, alle anderen Atome seien in Ruhe — klingt die Geschwindigkeit des ersten Atoms nach einer Bessel-Funktion erster Art nullter Ordnung ab und geht für große Argumente in die harmonische Schwingung mit der Grenzfrequenz des Gitters über. Die Geschwindigkeitsamplitude nimmt während der ersten Halbschwingung um 60% ab. Alle übrigen Atome werden in ihrer Geschwindigkeit durch die folgenden Ordnungen von Bessel-Funktionen dargestellt. Sie fangen alle bereits zu Anfang an zu schwingen, und zwar um so stärker, je näher sie der Oberfläche sind. Wird dieser Verlust von kinetischer Energie in der Holstschen Berechnung des Schwellenwertes berücksichtigt, so ergibt sich dieser etwa sechsmal größer als bei Zerstäubung ohne Energieableitung ins Atomgitter. Diese Werte liegen wesentlich höher als die gemessenen. Daraus dürfte folgen, daß die gestoßenen Atome nicht mehr harmonisch schwingen, sondern eine kürzere Zeit für die halbe Schwingung gebrauchen und daher weniger Energie an das Gitter ableiten.

Zusammenfassung.

1. Argonionen wurden senkrecht aus einer Glühkathodenentladung herausgezogen und auf eine Zerstäubungselektrode beschleunigt, deren Widerstandszunahme gegenüber einem Vergleichsdraht gemessen wurde. Die Geschwindigkeit der Ionen wurde mit der Gegenfeldmethode bestimmt. Die Zerstäubung des Drahtes wurde bis zu 40 Volt Aufprallgeschwindigkeit herab gemessen. Durch Extrapolation wurden die wahrscheinlichen Schwellenwerte ermittelt zu:

Ar^+	gegen	Ni	7 Volt
Ar^+	„	Cu	12 „
Ar^+	„	Fe	14 „
Ar^+	„	W	24 „

2. Die Zerstäubung von Metalldrähten durch Alkaliionen wurde gemessen. Die Glühanoden nach Angabe von Kunsman, die diese Ionen emittieren, wurden hinsichtlich der Stärke der Emission und der geringen Gasabgabe verbessert. Die Kondensation der Alkalien auf den Drähten wurde durch Erhitzen verhindert. Für die Messung der Schwellenwerte wurde der Durchmesser der Zerstäubungsdrähte nach dem Aufspannen durch thermische Verdampfung stark verringert, um die Empfindlichkeit der Methode zu steigern. Gemessen wurden folgende Schwellenwerte:

K^+	gegen	W	36 Volt
Cs^+	„	W	15 „
Li^+	„	W	80 „
Cs^+	„	Cu	15 „

3. Die gemessenen Schwellenwerte wurden verglichen mit den Werten der Theorie von Holst und der von Langmuir, sowie mit dem aus dem eindimensionalen Bornschen Gittermodell folgenden Wert. Dabei wurde festgestellt, daß die Meßwerte etwas höher liegen als die Holstschen Werte, aber im allgemeinen denselben Gang zeigen wie diese. Die Langmuirschen Werte liegen fast stets wesentlich über den Meßwerten; in wenigen Fällen liegen beide jedoch beieinander. Das eindimensionale Gittermodell ergibt Werte, die die gemessenen weit übersteigen.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg ausgeführt. Dem Vorsteher, Herrn Prof. Dr. G. Hertz, erlaube ich mir an dieser Stelle, für seine wohlwollende Förderung und sein Interesse herzlich zu danken.

Literaturverzeichnis.

1) V. Kohlschütter, Jahrb. d. Radioaktiv. **9**, 355, 1912. — 2) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **80**, 672, 1926. — 3) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **36**, 563, 1926; **37**, 868, 1926; **38**, 575, 1926. — 4) E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **81**, 999, 1926. — 5) E. Blechschmidt u. A. v. Hippel, ebenda **86**, 1006, 1928. — 6) A. Güntherschulze u. K. Meyer, ZS. f. Phys. **62**, 607, 1930; **71**, 279, 1931. — 7) General Electric Company, Phil. Mag. **45**, 98, 1923. — 8) K. Kingdon u. I. Langmuir, Phys. Rev. **20**, 108, 1922; **22**, 148, 1923. — 9) K. Kingdon, ebenda **21**, 210, 1923. — 10) A. Hull, Trans. Amer. Inst. El. Eng. **47**, 755, 1928. — 11) G. Holst, Physica **4**, 68, 1924. — 12) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **81**, 1043, 1926. — 13) H. Barton, G. Harnwell, C. Kunsman, Phys. Rev. **27**, 739, 1926. — 14) M. Nordmeyer, Ann. d. Phys. **16**, 697, 1933. — 15) L. Ingersoll u. L. Sordahl, Phys. Rev. **32**, 649, 1928. — 16) R. Cowsik, Ind. Journ. of Phys. **8**, 209, 1933. — 17) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297, 1912. — 18) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **44**, 916, 1914. — 19) N. Morgulis u. M. Bernadiner, Phys. ZS. d. Sowjetunion **6**, 309, 1934.

Die Feinstruktur der *C*-Bande von Calciumdeutrid.

Von **B. Grundström** in Stockholm.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1935.)

Es wird ein Bericht über die Rotationsdublette der *C*-Bande in CaD gegeben. Das Auftreten dieser Dublette steht in enger Beziehung zu den von Watson beschriebenen Störungen. Diese Störungen werden auch näher diskutiert.

Im Anfang dieses Jahres wurde von Watson[1]) eine Analyse der sogenannten *C*-Bande des CaD mitgeteilt. Es wurde dabei angegeben, daß die Bande aus zwei einfachen *R*- und *P*-Serien bestehe, die bei *R* (17) und *P* (19) abgebrochen sind. Infolge starker Störungen sind die Linienfolgen der beiden Zweige ganz verzerrt. Wie im CaH gibt es auch bei CaD ein *B*-Bandensystem $^2\Sigma^* - {}^2\Sigma$, und diese Banden haben einen mit der *C*-Bande gemeinsamen Endzustand $^2\Sigma$, was übrigens auch der Normalzustand des Moleküls ist. Mit Hilfe der aus den regelmäßigen *B*-Banden berechneten Kombinationsdifferenzen des Endzustandes wurde es daher Watson möglich, eine eindeutige Numerierung der *R*- und *P*-Linien der *C*-Bande vorzunehmen. Seine Aufnahmen waren mit einer Dispersion von 2,2 Å/mm gemacht, und die Linien wurden alle einfach gemessen, obwohl der Endzustand ein $^2\Sigma$-Term ist. Wir können uns daher fragen, ob es nicht wie bei CaH durch Benutzung genügend starker Dispersion möglich wäre, diese einfachen Linien in zwei Komponenten R_1 R_2 und P_1 P_2 aufzulösen[2]). Die Termaufspaltung T_1 T_2 des Anfangszustandes ist im CaH sehr klein, es ist da $T_1 - T_2 = \gamma \cdot (K + \frac{1}{2})$, $\gamma = 0{,}011$. Für CaD gilt dann mit grober Annäherung $T_1 - T_2 = \varrho^2 \cdot \gamma \cdot (K + \frac{1}{2})$, $\varrho^2 = \mu_{CaH}/\mu_{CaD} \sim 0{,}5$. Diese Bedingung ist im Endzustand schon erfüllt, weil hier $\gamma_{CaD} = 0{,}032$, $\gamma_{CaH} = 0{,}045$ ist. Wenn etwas Ähnliches auch im Anfangszustand gilt, ist etwa dieselbe Aufspaltung bei den Bandenlinien in der Nähe von *R* (17) und *P* (19) in CaD wie bei den letzten Linien *R* (10) und *P* (12) in CaH zu erwarten.

Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, wurde eine Aufnahme in zweiter Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters (Dispersion 0,95 Å/mm) von einem Calciumlichtbogen, der in einer Mischung von D_2 und H_2 brannte, gemacht. Die Elektroden waren in üblicher Weise angeordnet, und der

[1]) W. W. Watson, Phys. Rev. **47**, 27, 1935. — [2]) B. Grundström u. E. Hulthén, Nature **132**, 241, 1933; B. Grundström, ZS. f. Phys. **95**, 574, 1935.

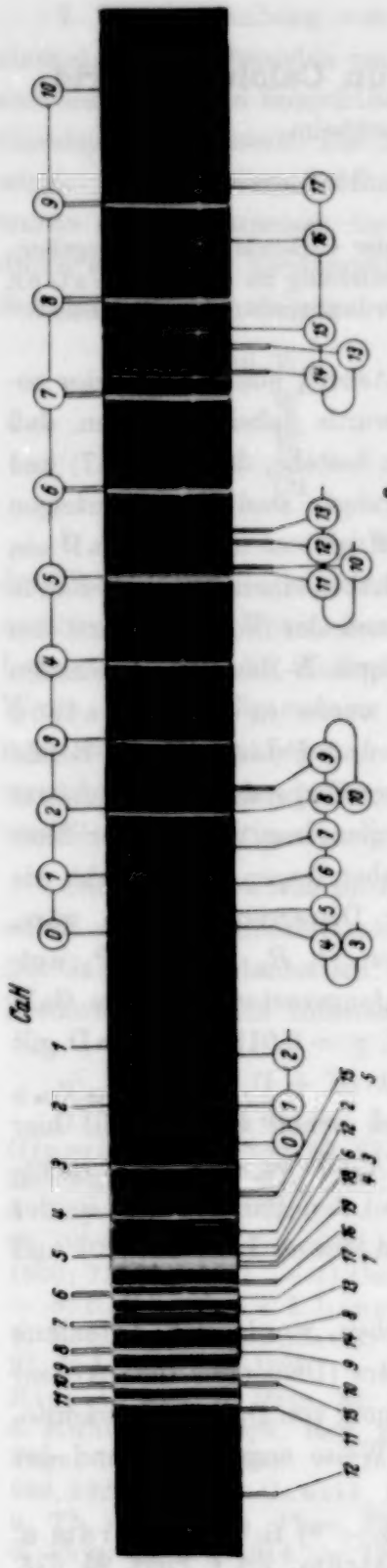


Fig. 1.

Bogen wurde mit 4 Amp. und 440 Volt Gleichstrom gespeist. Das Mischungsverhältnis $D_2 : H_2$ war 5 : 1, aber trotzdem war die Schwärzung des Ca D nur etwa ein Drittel derjenigen des Ca H, was zum Teil dadurch erklärt wird, daß das Ca-Metall durch H_2 verunreinigt war.

Fig. 1 stellt ein Spektrogramm der beiden *C*-Banden dar. Die regelmäßig angeordneten starken Linien gehören zu Ca H, die anderen zu Ca D. Hier liegen die Linien, besonders im *P*-Zweig, ganz ungeordnet. In der Absicht, den Störungsverlauf besser übersichtlich zu machen, ist in den *R*-Zweigen eine besondere Bezeichnungsweise eingeführt. Man sieht sofort, daß es sich um drei verschiedene Störungsgebiete handelt. Die maximalen Störungen treten bei den *K*-Zahlen 3, 11 und 14 des Anfangszustandes auf. In diesen Gebieten gibt es auch Extralinien, die von dem störenden Term herstammen. In der Tat sind außer den Linien $R(13)$ und $P(15)$, wie sie von Watson ermittelt waren, hier auch die Linien $R(10)$ und $P(12)$ in zwei verschiedenen Lagen zu finden. Es ist zu beobachten, daß die Intensitäten dieser Linien erheblich kleiner sind als die der benachbarten Linien, was in Übereinstimmung mit den Intensitätsangaben von Ittmann[1]) steht. Der schroffe Abbruch der Zweige bei $R(17)$ und $P(19)$ wird bei Ca H durch die prädissoziierende Einwirkung des $D, {}^2\Sigma$-Termes verursacht, und es ist

[1]) G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **71**, 616, 1931.

wahrscheinlich, wie unten gezeigt wird, daß auch die Frequenzstörungen durch eine Wechselwirkung zwischen denselben Termen zu deuten sind.

Die Linien sind nicht nur anomal verschoben, sondern zum Teil auch in zwei Komponenten aufgespalten worden. Dies gilt aber nicht für die letzten Linien $R(15) - R(17)$ und $P(17) - P(19)$. Sie zeigen auch bei dieser Dispersion keine Spur von Dublettstruktur, was darauf hindeutet, daß die Spinverdopplungskonstante γ sich bei dem stark gestörten C-Term nicht einmal annäherungsweise mit ϱ^2 verändert. Die aufgespalteten Linien treten vielmehr in den Störungsgebieten auf. Die meisten von diesen Dubletten sind in Fig. 1 deutlich zu sehen, und auf der Originalplatte sind, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, die Linien $R(9)$, $R(10)$, $R(12) - R(14)$ und die entsprechenden P-Linien doppelt gemessen.

Die üblichen Methoden für die Berechnung eines B-Wertes sind auf den C-Term des CaD nicht anwendbar, weil fast alle Linien sehr stark aus ihren normalen Lagen verschoben sind. Es ist aber zu hoffen, daß eine Absorptionsuntersuchung über CaD eine derartige Berechnung möglich macht, weil nämlich die dabei hinzutretenden Linien oberhalb der Abbruchstelle $R(17)$ und $P(19)$ wie bei CaH einen regelmäßigen Verlauf zeigen. Eine solche Untersuchung ist auch geplant. Inzwischen ist es aber möglich, um eine wenigstens qualitative Deutung des Störungsverlaufs zu erhalten, die ungestörten Rotationsterme mit Hilfe der Termdarstellung des CaH abzuschätzen. Wenn für CaH

$$T(K) = (B_e - \alpha v) \cdot K \cdot (K+1) + D \cdot [K \cdot (K+1)]^2,$$

so ist bei CaD

$$T(K) \sim (\varrho^2 \cdot B_e - \varrho^3 \alpha) \cdot K \cdot (K+1) + \varrho^4 D \cdot [K \cdot (K+1)]^2.$$

Wir benutzen jetzt die Rotationskonstanten des CaH, die für die prädissozierten Rotationszustände ($K > 11$) gültig sind, also $B_0 = 4{,}58$, $D = -1{,}68 \cdot 10^{-4}$ und erhalten dann mit $\varrho^2 = 0{,}513$ folgende Termformel des C-Zustandes im CaD:

$$T(K) = 2{,}35 \cdot K \cdot (K+1) - 4{,}4 \cdot 10^{-5} \cdot [K \cdot (K+1)]^2.$$

In ähnlicher Weise wird auch $\nu_0 \sim 28332\ \mathrm{cm}^{-1}$ geschätzt. Die aus dieser Formel berechneten Termwerte sind in Fig. 2a nach dem gesamten Impulsmoment J als voll ausgezogene Linie eingetragen. Es entstehen dadurch zwei verschiedene Kurven, die den Termen T_1 und T_2 entsprechen. Der kleine Unterschied $T_1(J + \frac{1}{2}) - T_2(J - \frac{1}{2})$ ist wegen des kleinen Maßstabes nicht darstellbar. In derselben Figur sind auch die beobachteten Rotationsterme punktiert eingetragen, T_1 ist dabei durch Punkte und T_2

durch kleine Kreise markiert. Die beobachteten Werte werden bekanntlich dadurch erhalten, daß man aus den Kombinationsdifferenzen des Normalzustandes ein Termschema dieses Zustandes aufbaut und hierzu die R- und P-Linien addiert. In der Tabelle 2 sind auch berechnete und beobachtete Termwerte, T^b bzw. T^o (cm^{-1}), aufgeführt. Die Differenzen $T_1\,(J+\frac{1}{2}) - T_2\,(J-\frac{1}{2}) = \Delta T_{12}\,(K)$, welche für die Dublettaufspaltung verantwortlich sind, sind in Fig. 2b in größerem Maßstab nach der Rotationszahl K aufgetragen. Die Berechnung der ΔT_{12} ist unter der Voraussetzung durchgeführt, daß $R_2 > R_1$ und $P_2 > P_1$ ist, was durch die Kombinationsdifferenzen des Endzustandes in der Tabelle 1 bestätigt wird. Für diejenigen Rotationszustände, für welche keine Dublettaufspaltung vorliegt, ist einfach angenommen, daß die Aufspaltung dieselbe wie die des Endzustandes sei. Bei $K = 11$ und 14 gibt es zwei verschiedene Termaufspaltungen, welche aus den Extralinien entstanden sind.

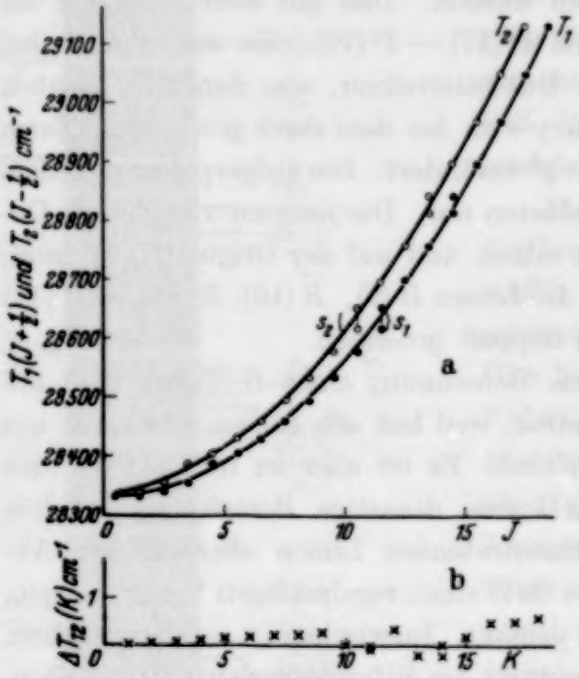


Fig. 2.

Aus dem Verlauf der T_1 T_2-Kurven geht hervor, daß die Störungen durch einen Rotationsterm mit kleinerer Neigung, d. h. mit kleinerem B-Wert, hervorgerufen sind. Diese Eigenschaft haben wahrscheinlich alle bekannten Elektronenzustände, nämlich A, $^2\Pi$, B, $^2\Sigma$ und D, $^2\Sigma$, den kleinsten B-Wert jedoch bei D, $^2\Sigma$, weil hier schon $B_0 \sim 2{,}5 \cdot 0{,}5 = 1{,}25$ cm^{-1} ist. Es ist außerdem von großer Bedeutung, daß die Potentialkurven der D- und C-Terme sich ganz in der Nähe des Störungsgebietes überschneiden[1]), wodurch die Resonanzwirkung erleichtert wird. Selbstverständlich können die Störungen auch durch einen noch nicht bekannten Elektronenterm zustande kommen, aber aller Wahrscheinlichkeit nach haben wir es hier mit Störungen bei $K = 3$, 11, 14 zwischen C, $^2\Sigma$ und D, $^2\Sigma$ zu tun. Eine solche Störung zwischen zwei $^2\Sigma$-Termen ist bis

[1]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **69**, 236, 1931, Fig. 6.

jetzt nur bei CaH und CaD beschrieben. Im CP-Molekül ist jedoch von Herzberg und Mitarbeitern[1]) eine Wechselwirkung zwischen zwei $^2\Sigma$-Zuständen gefunden, die aber von ihnen als eine Störung der Kernschwingungen gedeutet wurde.

Tabelle 1. Die C-Bande des CaD und die Kombinationsdifferenzen des Endzustandes.

K	R_1	R_2	P_1	P_2	$R_1(K-1) - P_1(K+1)$	$R_2(K-1) - P_2(K+1)$
0	28329,17					
1	334,55				12,84	
2	342,32		28316,33		21,52	
3	360,96		313,03		30,55	
4	360,96		311,75		38,97	
5	363,20		321,99		47,96	
6	367,43		313,03		56,26	
7	372,62		306,94		65,14	
8	377,84		302,29		73,67	
9	381,30	381,59	298,95		82,42	
10	413,63	413,98	295,42		90,93	90,92
	377,84 ü					
11	412,96		390,37	390,67	99,45	99,80
					100,03	99,58
12	417,25	417,84	314,18 d		108,06	
			277,81	278,26		
13	419,11	419,41	304,90		116,62	116,59
	446,42	447,02				
14	442,07	442,26	300,63	301,25	125,30	125,09
					125,14	125,03
15	448,79		293,81	294,32	133,56	134,38
			321,28	321,99		
16	462,00		308,51	308,88	141,85	
17	469,79		306,94		150,25	
18			311,75		158,65	
19			311,14			

ü = Überlagerung von Hydridlinien. d = Doppellinie, aber nicht aufgelöst.

Die von der Theorie von Kronig[2]) geforderten Symmetriebedingungen haben zur Folge, daß nur Terme mit gleichgerichteten Spinvektoren einander stören können. Diese Voraussage steht auch im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. In unserem Falle würden also die T_1-Terme wie auch die T_2-Terme einander gegenseitig stören. Infolge unvollständiger Kenntnis von den Lagen der betreffenden Terme ist es vorläufig kaum möglich, sich über eine etwaige Störung zwischen T_1 und T_2 zu äußern. Die beobachtete anomale Aufspaltung ΔT_{12} bei $K = 10$ bis $K = 15$

[1]) H. Bärwald, G. Herzberg u. L. Herzberg, Ann. d. Phys. (5) **20**, 569, 1934. — [2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

(Fig. 2b) ist daraus zu verstehen, daß die beiden $T_1\,(J+\frac{1}{2})$-Terme der C- und D-Zustände und die $T_2\,(J-\frac{1}{2})$-Terme derselben Zustände nicht in denselben relativen Lagen auftreten. Die Störungsbeiträge (z. B. s_1 und s_2 in Fig. 2a) müssen daher ungleich ausfallen, was eine unregelmäßige Aufspaltung der Rotationsdublette verursacht.

Tabelle 2. Berechnete (T^b) und beobachtete (T^0)-Rotationsterme des C-Zustandes.

K	T^b	T^0	$T^0 - T^b$	K	T^b	T^0	$T^0 - T^b$
0	28322,2			11	28641,6	28652,55	+ 11,0
1	336,9	28329,29	− 7,6			616,60	− 25,0
2	346,3	338,95	− 7,3	12	697,7	699,35	+ 1,7
3	360,4	355,29	− 5,1	13	758,4	755,88	− 2,5
4	379,2	387,00	+ 7,8	14	823,8	813,73	− 10,1
5	402,7	404,36	+ 1,4			840,99	+ 17,2
6	430,8	428,45	− 2,3	15	893,7	897,22	+ 3,5
7	463,7	458,70	− 5,0	16	968,1	968 42	+ 0,3
8	501,2	494,31	− 6,9	17	29047,2	29050,51	+ 3,2
9	543,3	534,20	− 9,1	18	130,8	131,29	+ 0,5
10	590,2	576,86	− 13,3				

Herrn Prof. Dr. E. Hulthén bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse großen Dank schuldig. Ebenso möchte ich Herrn Fil. Lic. G. Stenvinkel für wertvolle Ratschläge danken.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, August 1935.

Zur Bildfehlertheorie des Elektronenmikroskops.

Von **Walter Glaser** in Prag.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1935.)

Nach einer vereinfachten Herleitung der Bildfehler werden die drei Zerdrehungsfehler ausführlich diskutiert und die Bezeichnungen: anisotropes Komma, anisotrope sphärische Aberration und anisotrope Verzeichnung dafür vorgeschlagen. Der Einfluß der Blendenstellung wird untersucht. Es wird das allgemeine rotationssymmetrische optische Mittel kurz behandelt und ein notwendiges und hinreichendes Kriterium für das identische Verschwinden der Zerdrehungsfehler angegeben.

In einer früheren[1]) Arbeit haben wir die Bildfehler des Elektronenmikroskops durch Grenzübergang zu unendlich vielen brechenden Flächen aus den Seidelschen Formeln gewonnen. Abgesehen davon, daß dieses Verfahren für rein magnetische Linsen versagt, bedeutet der erwähnte Grenzübergang aus den optischen Formeln doch einen Umweg. Wir haben daher später[2]) eine direkte, kontinuierliche Berechnungsmethode angegeben, welche wir jedoch sogleich auf allgemeine optische Mittel angewandt haben, ohne die entsprechenden Formeln für die Elektronenoptik im einzelnen anzuführen. Da es uns mittlerweile gelungen ist, diese Methode etwas zu vereinfachen, wollen wir diese direkte Berechnung der elektronenoptischen Bildfehler zunächst hier nachtragen, um im Anschluß daran die neuen, schon früher gefundenen Zerdrehungsfehler ausführlich zu diskutieren. Es scheint uns dies deshalb wichtig, weil in einer vor kurzem erschienenen, vom experimentellen Standpunkt sehr wertvollen Monographie[3]) über Elektronenoptik, die systematische Theorie etwas zu kurz gekommen zu sein scheint. So werden die den Seidelschen Formeln für die Bildfehler dritter Ordnung analogen Ausdrücke gar nicht hergeleitet, sondern lediglich die zweiten Näherungen der Bahnkurven über den Gaußschen Strahlengang hinaus werden angeführt. Diese aber können höchstens dazu dienen, ein *vorgelegtes* elektronenoptisches System hinsichtlich seiner Abbildungsgüte zu untersuchen, niemals aber, worauf es doch anzukommen scheint, den *allgemeinen Einfluß* der Abbildungsfehler und ihren Zusammenhang mit den elektromagnetischen Feldgrößen zu erkennen. Denn nur so ist man imstande, analog wie in der rechnenden Optik alle Fehler und ihren Zusammenhang auf einmal zu überblicken und sie daher durch entsprechende Wahl der

---

[1]) Walter Glaser, ZS. f. Phys. **81**, 649, 1933. — [2]) Walter Glaser, Ann. d. Phys. **18**, 557, 1933. — [3]) E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik. Berlin 1934.

Feldanordnungen zum Verschwinden zu bringen oder wenigstens ihren Einfluß auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Es scheint also der Vorteil einer systematischen Bildfehlertheorie gegenüber den im erwähnten Buche angestellten Überlegungen doch noch in etwas anderem als bloßer „Recheneleganz" zu liegen. Der für elektronenoptische Abbildungen durch magnetische Linsen charakteristische Zerdrehungsfehler, welcher auf einer schönen, im Buche wiedergegebenen photographischen Aufnahme experimentell festgestellt wird, kann daher auch mit den dort entwickelten theoretischen Hilfsmitteln überhaupt nicht näher diskutiert werden. Wir kommen auf diese Abbildung weiter unten zurück. Wir behandeln[1]) dann noch im Anschluß an Schwarzschild den Einfluß der Blenden und das allgemeine anisotrope optische Mittel, für das wir ein Kriterium dafür, daß Bilddrehung und sämtliche Zerdrehungsfehler verschwinden, angeben.

Von früher[2]) her wissen wir, daß die Elektronenbewegung in einem elektromagnetischen Feld mit den Potentialen Φ und $\mathfrak{A}$ äquivalent ist dem optischen Strahlengang in einem anisotropen Medium mit dem Brechungsexponenten

$$\mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}) = \sqrt{\Phi} + \eta(\mathfrak{A}\mathfrak{s}), \quad \eta = \sqrt{\frac{e}{2m}}. \tag{1}$$

Dabei wird das Potential Φ von einem Punkte aus gezählt, in dem die Elektronengeschwindigkeit Null ist. Die Elektronenstrahlen bestimmen sich somit aus dem Fermatschen Prinzip

$$\delta \int \mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{s})\, \mathrm{d}\sigma = 0. \tag{2}$$

Wir betrachten insbesondere ein axialsymmetrisches Feld. Die axiale Koordinate möge mit z, die dazu senkrechten Koordinaten mit x und y bezeichnet werden. Führen wir in der x, y-Ebene durch $x = r\cos\chi$ und $y = r\sin\chi$ Polarkoordinaten ein, so drückt sich bekanntlich die Axialsymmetrie des Feldes darin aus, daß die Potentiale Φ und $\mathfrak{A}$ von χ unabhängig sind und von $\mathfrak{A}$ allein die Zirkulationskomponente $A_\chi = A$ von Null verschieden ist. Wegen $\mathfrak{s} \equiv \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\sigma}, r\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}\sigma}, \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\sigma}$ erhält man in diesem Falle für $\mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{s})$

$$\mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}) = \sqrt{\Phi} + \eta A r \frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}\sigma}. \tag{3}$$

[1]) Für die aus der Optik verwendeten Begriffe, wie Winkeleikonal und Seidelsche Koordinaten, verweisen wir auf Max Born, Optik, Berlin 1933, S. 68—103 oder S. Schwarzschild, Abhandl. der Königl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen IV, Nr. 1, Berlin 1905, S. 1—10; vgl. auch W. Glaser, Ann. d. Phys. **18**, 557, 1933. — [2]) W. Glaser, ZS. f. Phys. **80**, 451, 1933; Ann. d. Phys. **18**, 557, 1933, Gleichung (31).

Statt mit der Bogenlänge σ als Parameter wollen wir im folgenden lieber mit der axialen Koordinate z rechnen. Alle Ableitungen sollen also im folgenden nach dieser Variablen verstanden werden. Die Lagrangesche Funktion $\mu\,\mathrm{d}\sigma = F\,\mathrm{d}z$ ist also

$$F = \sqrt{\Phi\,(1 + x'^2 + y'^2)} + \eta\,A\,r\,\chi'. \tag{4}$$

Nun ist aber im axialsymmetrischen Falle das Potential Φ durch[1])

$$\Phi = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{(\nu!)^2}\,\varphi^{(2\nu)}(z)\left(\frac{r}{2}\right)^{2\nu} \tag{5}$$

gegeben, wobei $\varphi(z)$ das längs der Achse genommene skalare Potential bedeutet. Ist $H(z)$ die magnetische Feldstärke längs der Symmetrieachse, so ist in analoger Weise das Vektorpotential A durch[1])

$$A = \frac{r}{2}\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\nu!\,(\nu+1)!}\,H^{(2\nu)}(z)\left(\frac{r}{2}\right)^{2\nu} \tag{6}$$

gegeben. Wenn wir noch für χ' die Beziehung

$$r^2\chi' = x\,y' - y\,x' \tag{7}$$

benutzen, können wir (5), (6) und (7) in (4) einsetzen und die Funktion F bis zu Gliedern vierter Ordnung entwickeln:

$$\begin{aligned} F = n &+ \tfrac{1}{2}F_2\,(x^2 + y^2) + \tfrac{1}{2}G_2\,(x'^2 + y'^2) + m\,(x\,y' - y\,x') \\ &+ \tfrac{1}{4}F_4\,(x^2 + y^2)^2 + H_4\,(x^2 + y^2)\,(x'^2 + y'^2) \\ &+ \tfrac{1}{4}G_4\,(x'^2 + y'^2)^2 + m_4\,(x^2 + y^2)\,(x\,y' - y\,x'). \end{aligned} \tag{8}$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind dabei durch das elektrische Potential $\varphi(z)$ und durch die z-Komponente der magnetischen Feldstärke $H(z)$ längs der Achse auf folgende Weise gegeben:

$$\left.\begin{aligned} &n = \sqrt{\varphi}, \qquad F_2 = -\frac{1}{4}\frac{\varphi''}{\sqrt{\varphi}}, \; G_2 = \sqrt{\varphi}, \quad m = \frac{1}{2}\eta H, \\ &F_4 = \frac{1}{32\sqrt{\varphi}}\left(\varphi^{IV} - \frac{\varphi''^2}{\varphi}\right), \; H_4 = -\frac{1}{16}\frac{\varphi''}{\sqrt{\varphi}}, \; G_4 = -\frac{1}{2}\sqrt{\varphi}, \; m_4 = -\frac{1}{16}\eta H''. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Formeln (1) und (9) gelten nur für den Fall, daß die Elektronengeschwindigkeit klein ist gegen die Lichtgeschwindigkeit. Im allgemeinen Falle, bei dem die Elektronengeschwindigkeiten so groß sind, daß die Massenvariabilität in Betracht gezogen werden muß, tritt an die Stelle von (1) die allgemeinere Formel

$$\mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}) = \sqrt{\Phi\,(1 + \beta\,\Phi)} + \eta\,(\mathfrak{A}\,\mathfrak{s}) \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{\eta^2}{c^2} = \frac{e}{2\,m\,c^2} \tag{10}$$

[1]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; E. Brüche u. O. Scherzer, l. c. S. 66, Gleichung (16) und S. 80, Gleichung (34).

und die Koeffizienten (9) sind durch die folgenden allgemeineren Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} n &= \sqrt{\varphi(1+\beta\varphi)},\ F_4 = \frac{1}{32}\frac{1}{\sqrt{\varphi(1+\beta\varphi)}^3}[\varphi\varphi^{IV} - \varphi''^2 + \beta\varphi^2\varphi^{IV}(3+2\beta\varphi)], \\ F_2 &= -\frac{1}{4}\frac{\varphi''(1+\beta\varphi)}{\sqrt{\varphi(1+\beta\varphi)}}, \quad H_4 = -\frac{1}{16}\frac{\varphi''(1+\beta\varphi)}{\sqrt{\varphi(1+\beta\varphi)}}, \\ G_2 &= -\sqrt{\varphi(1+\beta\varphi)}, \qquad G_4 = -\tfrac{1}{2}\sqrt{\varphi(1+\beta\varphi)} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

zu ersetzen. Natürlich gehen sie für den Grenzfall ($c = \infty$), $\beta = 0$ in die Beziehungen (9) über.

Wenn wir uns in (8) auf die Glieder zweiter Ordnung beschränken, erhalten wir die Gaußsche Dioptrik der achsennahen Strahlen. Die Bewegungsgleichungen

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\frac{\partial F}{\partial x'} = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\frac{\partial F}{\partial y'} = \frac{\partial F}{\partial y} \quad (12)$$

ergeben in diesem Falle wegen $G_2 = n$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(n x' - m y) = F_2 x + m y', \quad (13\,\mathrm{a})$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(n y' + m x) = F_2 y - m x'. \quad (13\,\mathrm{b})$$

Wenn man (13a) mit y, (13b) mit x multipliziert und beide Gleichungen voneinander subtrahiert, ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\{n(y x' - x y') - m(x^2 + y^2)\} = 0$$

oder integriert

$$n(y x' - x y') = m(x^2 + y^2) + C. \quad (14)$$

Dieses dem Flächensatz entsprechende Integral der Bewegungsgleichungen kann man wegen (7) auch in der Gestalt

$$\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}z} = -\frac{m}{n} - \frac{c}{n}\frac{1}{x^2 + y^2} \quad (15)$$

schreiben. Aus dieser Gleichung erkennt man, daß auch dann, wenn der Drehimpuls um die Rotationsachse verschwindet ($C = 0$!), dennoch bei nicht verschwindendem Magnetfeld ($m \neq 0$) eine „Strahlendrehung" $\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}z} \neq 0$ vorhanden ist. Für das Folgende wollen wir $C \neq 0$ voraussetzen.

Die besondere Gestalt der Gleichungen (13) legt es nahe, sie in eine einzige komplexe Gleichung zusammenzufassen. Wir setzen zu diesem Zwecke

$$v = x + iy, \quad (16)$$

fassen also die x, y-Ebene als komplexe Ebene auf. Die komplexe Zahl v ist dann ein Vektor mit den beiden Komponenten x und y, der auf der Achse senkrecht stehend nach dem Punkte mit den Koordinaten x, y, z gerichtet ist. Das System (13) geht mit (16) über in die Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(n v' + i m v) = F_2 v - i m v. \tag{17}$$

Da die Multiplikation einer komplexen Zahl mit $e^{i\psi}$ geometrisch die Drehung des entsprechenden Radiusvektors um diesen Winkel ψ bedeutet, wollen wir durch den Ansatz

$$v = e^{i\psi} w(z) \quad \text{mit} \quad \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}z} = -\frac{m}{n} \tag{18}$$

zu einem neuen Radiusvektor $w(z)$ übergehen, der gegenüber v um den Winkel $-\psi$ gedreht ist[1]). Die „Winkelgeschwindigkeit" dieser Drehung ist dabei durch (18) gegeben. Auf diese Weise haben wir nach (15) gleichsam die durch das Magnetfeld bedingte Drehung $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}z} = -\frac{m}{n}$ eliminiert. Der wirkliche von der Achse nach dem Elektron weisende Radiusvektor v geht aus $w(z)$ durch eine Drehung ψ hervor, die allein durch das Magnetfeld bedingt ist. Setzen wir (18) in Gleichung (17) ein, so ergibt sich für die komplexe Größe $w(z)$ die *reelle* Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(n w') = \left(F_2 - \frac{m^2}{n}\right) w. \tag{19}$$

Es ist also sowohl der Realteil von w wie auch der Imaginärteil eine Lösung von (19). Explizit geschrieben lautet (19) folgendermaßen:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(\sqrt{\varphi}\cdot w') + \frac{1}{4\sqrt{\varphi}}(\varphi'' + \eta^2 H^2) w = 0. \tag{20}$$

Im relativistischen Falle ist (20) durch

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}[\sqrt{\varphi(1+\beta\varphi)}\, w'] + \frac{1}{4\sqrt{\varphi(1+\beta\varphi)}}[\varphi''(1+\beta\varphi) + \eta^2 H^2] w = 0 \tag{20 a}$$

zu ersetzen.

Es seien nun $r_1(z)$ und $r_2(z)$ jene beiden (reellen) partikulären Integrale von (19), welche den Anfangsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} r_1(a) &= 1, \quad r_2(a) = 0, \\ r_1'(a) &= 0, \quad r_2'(a) = 1 \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

[1]) Der Ansatz (18) wird durch (15) nahegelegt.

genügen. Mit zwei willkürlichen *komplexen* Konstanten c_1 und c_2 lautet somit die allgemeine Lösung von (19)

$$w(z) = c_1 r_1(z) + c_2 r_2(z). \tag{22}$$

Wir setzen von nun an voraus, daß das elektromagnetische Feld längs der Achse einen endlichen Wirkungsbereich besitze, also außerhalb zweier zur Achse senkrecht stehender Ebenen verschwinden möge. Diese beiden Ebenen, welche wir in den Achsenpunkten $z = a$ und $z = b$ annehmen wollen, nennen wir die beiden *Scheitelebenen*. Aus (21) folgt für die beiden konstanten c_1 und c_2, $c_1 = w(a)$, $c_2 = w'(a)$, so daß sich für die Größen $w(a)$ und $w'(a)$ bzw. $w(b)$ und $w'(b)$ in den beiden Scheitelebenen der Zusammenhang ergibt:

$$\left.\begin{aligned} w(b) &= r_1(b)\, w(a) + r_2(b)\, w'(a), \\ w'(b) &= r_1'(b)\, w(a) + r_2'(b)\, w'(a). \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Wie bereits erwähnt, geht die Größe v aus w durch eine Drehung um den Winkel $\psi = -\int_a^z \frac{m}{n}\,\mathrm{d}z$ hervor. (Die untere Grenze wurde a gesetzt, da außerhalb $z = a$ die Funktion m voraussetzungsgemäß verschwindet.) Wir wollen uns in jedem Punkte z der Achse ein Koordinatensystem denken, das gegenüber demjenigen im ersten Scheitelpunkte $z = a$ um den Winkel ψ gedreht ist. In dieses Koordinatensystem tragen wir jeweils $w(z)$ ein. Dieser so erhaltene Radiusvektor ist dann bezogen auf das ursprüngliche, unverdrehte System (das mit demjenigen in $z = a$ übereinstimmt) die Größe $v = e^{i\psi} w(z)$. Es ist also der Radiusvektor $v(z)$ nach dem Elektronenort. Das „Objektraumsystem" im Punkte $z = a$ und das „Bildraumsystem" im Punkte $z = b$ sind somit um den Winkel

$$\Psi = -\int_a^b \frac{m}{n}\,\mathrm{d}z = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{e}{2m}}\int_a^b \frac{H}{\sqrt{\varphi}}\,\mathrm{d}z - \tag{24}$$

gegeneinander verdreht. Die Strahlen im feldfreien Bild- und Objektraum sind Gerade. Die Gleichung eines beliebigen (auch zur Achse windschiefen) Strahles im Objektraum lautet also

$$w_0 = w(a) + w'(a)\, z_0, \tag{25}$$

diejenige im Bildraum ist analog durch

$$w_1 = w(b) + w'(b)\, z_1 \tag{26}$$

gegeben. (25) und (26) stellen denselben Strahl dar, wenn zwischen den Größen $w(a)$, $w(b)$, $w'(a)$ und $w'(b)$ die Beziehungen (23) bestehen. Be-

rechnen wir also w_1, indem wir $w(b)$, $w'(b)$ aus (23) und $w(a)$ aus (25) entnehmen, so erhalten wir zwischen dem Achsenabstand im Objektraum w_0 und demjenigen w_1 im Bildraum eines beliebigen Strahles die Beziehung

$$w_1 = (r_1 + r_1' z_1)\, w_0 + (r_2 - r_1 z_0 + r_2' z_1 - r_1' z_0 z_1)\, w'(a). \tag{27}$$

Hieraus ergibt sich als Bedingung für die punktuelle Abbildung das Verschwinden des Koeffizienten von $w'(a)$. Denn dann gehen alle [verschiedenen Werten von $w(a)$ und $w'(a)$ entsprechende) Strahlen durch den Objektpunkt w_0 nach (27) auch durch denselben Bildpunkt w_1. Durch Nullsetzen des Koeffizienten von $w'(a)$ in (27) ergibt sich für die Bildlage z_1 als Funktion der Objektlage z_0 und umgekehrt

$$z_1 = -\frac{r_1 z_0 - r_2}{r_1' z_0 - r_2'}, \qquad z_0 = \frac{r_2' z_1 + r_2}{r_1' z_1 + r_2}, \tag{28}$$

ferner folgt dann für die Vergrößerung w_1/w_0 aus (27)

$$\frac{w_1}{w_0} = r_1 + r_1' z_1$$

oder durch Einsetzen von (z_1) nach (28)

$$\frac{w_1}{w^0} = \frac{r_1' r_2 - r_1 r_2'}{r_1' z_0 - r_2'}. \tag{29}$$

Die Brennpunkte als die unendlich fernen Bildern entsprechenden Objektpunkte, bzw. als unendlich fernen Objekten entsprechende Bilder, ergeben sich durch Nullsetzen der Nenner in (28) zu

$$z_{f0} = \frac{r_2'(b)}{r_1'(b)}, \qquad z_{f1} = -\frac{r_2(b)}{r_1'(b)}. \tag{30}$$

Nimmt man die Brennpunkte als Koordinatenanfangspunkte, so ergeben sich für $Z_0 = z_0 - z_{f0}$ und $Z_1 = z_1 - z_{f1}$ die Abbildungsgleichungen (28), (29) in der Gestalt

$$Z_0 Z_1 = f_0 f_1, \qquad \frac{w_1}{w_0} = \frac{Z_1}{f_1}, \tag{31}$$

wobei wir zur Abkürzung die beiden Brennweiten

$$f_0 = \frac{r_2' r_1 - r_2 r_1'}{r_1'}, \qquad f_1 = \frac{1}{r_1'} \tag{32}$$

eingeführt haben.

Da man aus (19) die Beziehung

$$r_1(z)\, r_2'(z) - r_2(z)\, r_1'(z) = -\frac{n_0}{n(z)} \tag{33}$$

folgern kann, ergibt sich daraus für $z = b$ zwischen den Brennweiten f_0 und f_1 die bekannte Relation

$$\frac{n_0}{f_0} = -\frac{n_1}{f_1}. \tag{34}$$

In der Gestalt (31) werden wir die Abbildungsgleichungen im folgenden verwenden.

Die achsennahen Strahlen wollen wir nun durch eine besondere Art von Konstanten festlegen, die für die Entwicklung der Bildfehlertheorie von entscheidender Bedeutung sind und welche die *Seidelschen Koordinaten* genannt werden. Wir betrachten dazu außer der Bild- und Objektebene noch zwei andere konjugierte Ebenen, die wir *Ein- und Austrittspupille* nennen wollen. Die Koordinaten in diesen beiden Ebenen mögen mit w_0^+ bzw. mit w_1^+ bezeichnet werden. Die Eintrittspupille, die sich im Objektraum befindet, möge etwa von der Objektebene die Entfernung $M_0 = s_0 - t_0$[1]) besitzen. Analog sei $M_1 = s_1 - t_1$ die Entfernung der Austrittspupille von der Bildebene. Wir führen nun in den vier betrachteten konjugierten Ebenen neue Längeneinheiten derart ein, daß die neuen Einheiten l_0, l_1 bzw. λ_0, λ_1 in je zwei dieser konjugierten Ebenen durch die Vergrößerung beim Gaußschen Strahlengang bestimmt sind. Wir setzen also

$$\frac{l_1}{l_0} = \frac{f_0}{Z_0} = \frac{Z_1}{f_1}, \quad \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{f_0}{Z_0 + M_0} = \frac{Z_1 + M_1}{f_1}. \tag{35}$$

Die Seidelschen Koordinaten, welche wir in komplexer Schreibweise mit

$$u_0 = x_0 + i y_0, \quad u_1 = x_1 + i y_1, \quad \zeta_0 = \xi_0 + i \eta_0, \quad \zeta_1 = \xi_1 + i \eta_1$$

bezeichnen[2]), sind nun folgendermaßen definiert:

$$u_0 = C \frac{w_0}{l_0}, \quad u_1 = C \frac{w_1}{l_1}; \quad \zeta_0 = \frac{w_0^+}{\lambda_0}, \quad \zeta_1 = \frac{w_1^+}{\lambda_0}. \tag{36}$$

Aus formalen Gründen wollen wir nun der Konstanten C noch einen ganz bestimmten Wert beilegen. Aus (31) folgt wegen (34) die Beziehung

$$\frac{l_1 \lambda_1 n_1}{M_1} = \frac{l_0 \lambda_0 n_0}{M_0} = C. \tag{37}$$

Dieser Wert ist es, den wir für C in (36) einsetzen. Es ergibt sich so endgültig als Definition der Seidelschen Koordinaten:

$$u_0 = \frac{\lambda_0 n_0}{M_0} w_0, \quad u_1 = \frac{\lambda_1 n_1}{M_1} w_1; \quad \zeta_0 = \frac{w_0^+}{\lambda_0}, \quad \zeta_1 = \frac{w_1^+}{\lambda_1}. \tag{38}$$

---

[1]) Wir schreiben im folgenden für die Objektlage z_0 aus formalen Gründen s_0, analog ersetzen wir z_1 durch den Buchstaben s_1. — [2]) Die beiden Seidelschen Koordinaten x_0, y_0 sind mit den Größen x und y aus (16) nicht zu verwechseln.

Sie haben die charakteristische Eigenschaft, für den Gaußschen Strahlengang konstante Größen darzustellen. Wir können sie daher im besonderen benutzen, um die achsennahen Strahlen festzulegen.

Um also die beiden (komplexen) Integrationskonstanten c_1 und c_2 in der Gleichung (22) eines Strahles durch zwei Seidelsche Koordinaten, etwa ζ_1 und u_0, auszudrücken, bedenken wir zunächst, daß nach (21) wegen $w'(a) = \dfrac{w_0^+ - w_0}{s_0 - t_0} = c_2$, c_2 durch

$$c_2 = \frac{w_0^+ - w_0}{s_0 - t_0} \tag{39}$$

gegeben ist. Da ferner $w(a) = c_1$ ist, folgt[1]) aus $w_0 = w(a) - w'(a)\,s_0$

$$c_1 = w_0 + c_2 s_0. \tag{40}$$

Aus

$$\zeta_1 = \frac{w_1^+}{\lambda_1} \quad \text{und} \quad \frac{w_1^+}{w_0^+} = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}$$

ergeben sich, wenn wir die willkürliche Größe λ_0 gleich 1 setzen, nach (38) die Beziehungen

$$w_0^+ = \zeta_1, \quad w_0 = \frac{s_0 - t_0}{n_0} u_0.$$

Wenn wir hieraus in (39) und (40) für w_0 bzw. w_0^+ einsetzen, erhalten wir so die Konstanten c_1 und c_2, ausgedrückt durch die Seidelschen Koordinaten u_0 bzw. ζ_1 in Objektebene und Austrittspupille:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= \frac{s_0}{s_0 - t_0}\zeta_1 - \frac{t_0}{n_0} u_0, \\ c_2 &= \frac{1}{s_0 - t_0}\zeta_1 - \frac{t_0}{n_0} u_0. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Die Gleichung des Strahles $w(z) = c_1 r_1(z) + c_2 r_2(z)$ erhält somit nach (41) die Gestalt

$$w(z) = h\,\zeta_1 - g\,u_0, \tag{42}$$

wobei $h(z)$ und $g(z)$ Abkürzungen für die bekannten Funktionen

$$\left.\begin{aligned} h &= \frac{1}{s_0 - t_0}(s_0 r_1 + r_2), \\ g &= \frac{1}{n_0}(t_0 r_1 + r_2) \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

[1]) Wir wollen von nun an im Objektraum die Richtung nach links als positiv betrachten, ersetzen daher s_0 durch $-s_0$.

bedeuten. Wegen des komplexen Charakters der Größen w, ζ_1 und u_0 sind in (42) zwei Gleichungen zusammengefaßt.

Die Bildfehler dritter Ordnung sind nun bekanntlich nichts anderes als die Entwicklungskoeffizienten der Glieder vierter Ordnung im sogenannten Seidelschen *Eikonal*. Um zu dieser letzteren Funktion zu gelangen, gehen wir aus vom Winkeleikonal. Dieses ist die optische Weglänge zwischen den Fußpunkten der Normalen, welche vom Achsenpunkt der Objektebene bzw. von demjenigen der Bildebene auf den Strahl in Objekt- bzw. Bildraum gefällt werden. Die Glieder vierter Ordnung des Seidelschen Eikonals erhält man nun aus der analogen Entwicklung des Winkeleikonals, wenn man gemäß Gleichung (42) die Seidelschen Koordinaten einführt.

Aus der angeführten Definition erhält man für das Winkeleikonal W den Ausdruck

$$W = n_0[\alpha_0 x(a) + \beta_0 y(a) + \gamma_0 s_0] + \int_a^b F\,\mathrm{d}z - n_1[\alpha_1 x(b) + \beta_1 y(b) + \gamma_1 s_1], \quad (44)$$

wobei α, β, γ die Richtungskosinus des Strahles bedeuten. Die Glieder vierter Ordnung lauten somit, wenn für $\gamma = 1 - \frac{1}{2}(\alpha^2+\beta^2) + \frac{1}{8}(\alpha^2+\beta^2)^2 - \cdots$ eingesetzt wird:

$$W_4 = \frac{n_0 s_0}{8}(\alpha_0^2+\beta_0^2)^2 + \int_a^b J_4\,\mathrm{d}z - \frac{n_1 s_1}{8}(\alpha_1^2+\beta_1^2)^2. \quad (45)$$

J_4 bedeutet hierbei den Ausdruck

$$J_4 = \tfrac{1}{4}F_4(x^2+y^2)^2 + H_4(x^2+y^2)(x'^2+y'^2) + \tfrac{1}{4}C_4(x'^2+y'^2)^2 + M_4(x^2+y^2)(xy' - yx'). \quad (46)$$

Wir befassen uns nun mit der Umrechnung von J_4 auf Seidelsche Koordinaten. In komplexer Gestalt läßt es sich folgendermaßen schreiben:

$$J_4 = \tfrac{1}{4}F_4(v\bar{v})^2 + H_4(v\bar{v})(v'\bar{v}') + \tfrac{1}{4}G_4(v'\bar{v}')^2 + M_4(v\bar{v})\frac{1}{2i}(\bar{v}v' - v\bar{v}'). \quad (47)$$

Von den Variablen v und v' haben wir nun mittels der Transformation (18) $v = e^{i\psi}w(z)$ mit $\psi' = -\frac{m}{n} = -a$ zur Variablen $w(z)$ überzugehen. Es entspricht dies dem Übergang zum rotierenden Koordinatensystem. Setzt man

$$v = e^{i\psi}w(z) \text{ und } v' = e^{i\psi}(w' - iaw) \quad (48)$$

in (47) ein, so erhält man

$$J_4 = \tfrac{1}{4} L (w\bar{w})^2 + \tfrac{1}{2} M (w\bar{w})(w'\bar{w}') + \tfrac{1}{4} N (w'\bar{w}')^2$$

$$+ P(w\bar{w})\frac{1}{2i}(\bar{w}w' - w\bar{w}') - S(w'\bar{w}')\frac{1}{2i}(\bar{w}w' - w\bar{w}') - K(\bar{w}w' - ww')^2, \quad (49)$$

wobei die Koeffizienten folgende Größen bedeuten:

$$\left.\begin{array}{lll} L = F_4 + 4a^2H_4 + a^4G_4 - 4am_4, & M = 2H_4 + a^2G_4, & N = G_4, \\ P = m_4 - 2aH_4 - a^3G_4, & Q = aG_4, & K = \tfrac{1}{4}a^2G_4. \end{array}\right\} \quad (50)$$

Aus (42) folgt nun

$$\begin{vmatrix} \bar{w} & w \\ \bar{w}' & w' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} h\bar{\zeta}_1 - g\bar{u}_0 & h\zeta_1 - gu_0 \\ h'\bar{\zeta}_1 - g'\bar{u}_0 & h'\zeta_1 - g'u_0 \end{vmatrix} = (\bar{u}_0\zeta_1 - \bar{\zeta}_1 u_0)\begin{vmatrix} h & g \\ h' & g' \end{vmatrix}.$$

Wegen (43) und (33) ergibt sich

$$\begin{vmatrix} h & g \\ h' & g' \end{vmatrix} = \frac{1}{(s_0 - t_0)n_0} = \begin{vmatrix} s_0 r_1 + r_2 & t_0 r_1 + r_2 \\ s_0 r_1' + r_2' & t_0 r_1' + r_2' \end{vmatrix} = \frac{1}{n_0}\begin{vmatrix} r_1 & r_2 \\ r_1' & r_2' \end{vmatrix} = \frac{1}{n(z)}, \quad (51)$$

so daß wir wegen

$$\bar{u}_0\zeta_1 - \bar{\zeta}_1 u_0 = 2i(x_0\eta_1 - y_0\xi_1)$$

für $\frac{1}{2i}(\bar{w}w' - w\bar{w}')$ erhalten

$$\frac{1}{2i}(\bar{w}w' - w\bar{w}') = \frac{1}{n(z)}(x_0\eta_1 - y_0\xi_1). \quad (52)$$

Wir setzen im folgenden

$$R = x_0^2 + y_0^2, \quad \varkappa = x_0\zeta_1 + y_0\eta_1, \quad \varrho = \xi_1^2 + \eta_1^2, \quad \sigma = x_0\eta_1 - y_0\xi_1 \quad (53)$$

und erhalten auf Grund von (42) und (53)

$$\left.\begin{array}{l} w\bar{w} = g^2R - 2gh\varkappa + h^2\varrho, \quad w'\bar{w}' = g'^2R - 2g'h'\varkappa + h'^2\varrho, \\ \dfrac{1}{2i}(\bar{w}w' - w\bar{w}') = \dfrac{1}{n}\sigma. \end{array}\right\} \quad (54)$$

Diese Größen haben wir in W_4 einzuführen und erhalten, wenn wir uns alle Variablen in (49) und (54) durch die Seidelschen Koordinaten ausgedrückt denken, in

$$S_4 = \frac{n_0 s_0}{8}(v_0'\bar{v}_0')^2 + \int_a^b J_4\,dz - \frac{n_1 s_1}{8}(v_1'\bar{v}_1')^2 \quad (55)$$

das gesuchte Seidelsche Eikonal. S_4 hat die Gestalt

$$S_4 = -\frac{A}{4}R^2 - \frac{B}{4}\varrho^2 - C\varkappa^2 - \frac{D}{2}R\varrho + ER\varkappa + F\varrho\varkappa + G_{00}R\sigma - 2G_{01}\varkappa\sigma + G_{11}\varrho\sigma. \tag{56}$$

Wenn wir die Differenz $n_1 s_1 g_1'^2 h_1'^2 - n_0 s_0 g_0'^2 h_0'^2$ mit $\Delta n s g'^2 h'^2$ bezeichnen und analog mit anderen Differenzen verfahren, erhalten wir für die Koeffizienten des Eikonals (56) folgende Formeln:

$$\left.\begin{aligned}
A &= \tfrac{1}{2}\Delta n s g'^4 - \int_a^b [L g^4 + 2M g^2 g'^2 + N g'^4]\,\mathrm{d}z,\\
B &= \tfrac{1}{2}\Delta n s h'^4 - \int_a^b [L h^4 + 2M h^2 h'^2 + N h'^4]\,\mathrm{d}z,\\
C &= \tfrac{1}{2}\Delta n s g'^2 h'^2 - \int_a^b \left[L g^2 h^2 + 2M g h g' h' + N g'^2 h'^2 - \frac{4}{n^2}K\right]\mathrm{d}z,\\
D &= \tfrac{1}{2}\Delta n s g'^2 h'^2 - \int_a^b \left[L g^2 h^2 + M(g^2 h'^2 + g'^2 h^2) + N g'^2 h'^2 + \frac{8}{n^2}K\right]\mathrm{d}z,\\
E &= \tfrac{1}{2}\Delta n s g'^3 h' - \int_a^b [L g^3 h + M(g^2 g' h' + g'^2 g h) + N g'^3 h]\,\mathrm{d}z,\\
F &= \tfrac{1}{2}\Delta n s g' h'^3 - \int_a^b [L g h^3 + M(g h h'^2 + g' h' h^2) + N g' h'^3]\,\mathrm{d}z,
\end{aligned}\right\} \tag{57a}$$

$$\left.\begin{aligned}
G_{00} &= \int_a^b \frac{1}{n}(P g^2 - Q g'^2)\,\mathrm{d}z, \qquad G_{01} = \int_a^b \frac{1}{n}(P g h - Q g' h')\,\mathrm{d}z,\\
G_{11} &= \int_a^b \frac{1}{n}(P h^2 - Q h'^2)\,\mathrm{d}z.
\end{aligned}\right\} \tag{57b}$$

Die ersten fünf Koeffizienten $(B) - (F)$ sind die bekannten Seidelschen Bildfehler dritter Ordnung, die letzten drei Größen G_{00}, G_{01}, G_{11} sind durch das Magnetfeld bedingt und für den Fehler der „Bildzerdrehung" charakteristisch. Wir werden später sehen, daß im obigen Ausdruck auch schon alle bei einem allgemeinen rotationssymmetrischen anisotropen Medium auftretenden Fehler erfaßt werden. Auch dieses Resultat haben wir schon in einer früheren Arbeit auf anderem Wege gefunden. Hier wollen wir jedoch auf eine etwas nähere Diskussion dieses neuen Bildfehlers eingehen. Vorerst aber wollen wir noch die Gleichungen herschreiben, nach denen

sich die Funktionen L, M, N, K, P und Q aus dem längs der Achse gegebenen elektromagnetischen Feld $\varphi(z)$ und $H(z)$ berechnen. Man findet durch Einsetzen von (8) in (50) die folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} L &= \frac{1}{32\sqrt{\varphi}}\left\{\varphi^{\mathrm{IV}} - \frac{1}{\varphi}\left(\varphi''^2 + 2\eta^2 H^2 \varphi' + \eta^4 H^4\right) + 4\eta^2 H H''\right\}, \\ M &= -\frac{1}{8\sqrt{\varphi}}\left(\varphi'' + \eta^2 H^2\right), \quad N = -\tfrac{1}{2}\sqrt{\varphi}, \quad K = -\frac{\eta^2}{32}\frac{H^2}{\sqrt{\varphi}}, \\ P &= -\frac{\eta}{16}\left\{H'' - \frac{H}{\varphi}\left(\varphi'' + \eta^2 H^2\right)\right\}, \qquad Q = -\frac{\eta}{4} H. \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

Die beiden Funktionen g und h in (57a, b) bedeuten dabei Lösungen der Differentialgleichungen (20) bzw. (20a) mit den Anfangsbedingungen

$$h(a) = \frac{s_0}{s_0 - t_0}, \quad h'(a) = \frac{1}{s_0 - t_0}, \quad g(a) = \frac{t_0}{n_0}, \quad g'(a) = \frac{1}{n_0}.$$

Bei der praktischen, numerischen Durchrechnung werden im allgemeinen die einzelnen Terme in den Ausdrücken (58) verschiedene Größenordnung besitzen und es wird daher genügen, sich auf die größten für den Wert der Funktionen ausschlaggebenden Glieder zu beschränken.

Die Verschiebungen

$$\Delta x = x_1 - x_0 \quad \text{bzw.} \quad \Delta y = y_1 - y_0 \tag{59}$$

des wirklichen Bildpunktes x_1, y_1 gegenüber dem Gaußschen Bildpunkt x_0, y_0 ergeben sich bekanntlich aus S durch die Gleichungen

$$\Delta x = x_1 - x_0 = -\frac{\partial S}{\partial \xi_1}, \quad \Delta y = y_1 - y_0 = -\frac{\partial S}{\partial \eta_1}. \tag{60}$$

Um den Einfluß von G_{00} kennenzulernen, setzen wir alle Koeffizienten bis auf diesen einen im Seidelschen Eikonal gleich Null und erhalten so aus $S = G_{00}(x_0^2 + y_0^2)(x_0\eta_1 - y_0\xi_1)$ nach (60)

$$\left.\begin{aligned} \Delta x_1 &= G_{00}(x_0^2 + y_0^2)\, y_0, \\ \Delta y_1 &= -G_{00}(x_0^2 + y_0^2)\, x_0. \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Bilden wir das skalare Produkt $x_1 \Delta x_1 + y_1 \Delta x_1$ des Verschiebungsvektors $\Delta x_1, \Delta y_1$ mit dem Radiusvektor x_1, y_1 von der Achse zum Gaußschen Bildpunkt, so ergibt sich:

$$x_1 \Delta x_1 + y_1 \Delta y_1 = G_{00}(x_0^2 + y_0^2)(x_1 y_0 - y_1 x_0). \tag{62}$$

Nach (61) ist nun aber bis auf Größen dritter Ordnung $x_1 = x_0$ und $y_1 = y_0$; ersetzen wir also in (62) x_1 und y_1 durch x_0 bzw. y_0, so ergibt sich bis auf Glieder sechster Ordnung

$$x_1 \Delta x_1 + y_1 \Delta y_1 = 0. \tag{63}$$

Die Verschiebung des Gaußschen Bildpunktes steht somit senkrecht auf dem ihn mit der optischen Achse verbindenden Radiusvektor. Wir haben also eine *reine Drehung* des Gaußschen Bildpunktes vor uns. Da in den Formeln (61) für Δx_1 und Δy_1 die Koordinaten ξ_1 und η_1 nicht vorkommen, haben wir es mit einer *scharfen, punktförmigen Abbildung* zu tun. Die Verschiebungen aber, welche die Gaußschen Bilder erleiden, sind für die einzelnen Objektpunkte x_0, y_0 verschieden. Das Bild ist also zwar scharf, aber verzeichnet. Setzen wir $y_0 = 0$, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \Delta x &= 0, \\ \Delta y &= -G_{00}\, x_0^3. \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Stellen wir diesen Verrückungen diejenigen der gewöhnlichen Verzeichnung ($E \neq 0$) gegenüber:

$$\left.\begin{aligned} \Delta x &= 0, \\ \Delta y &= -E\, y_0^3, \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

so bemerken wir eine enge Analogie. Trotzdem ist der durch G_{00} bedingte Fehler von (65) prinzipiell verschieden, da in unserem Falle Δy von x_0, im Falle der gewöhnlichen Verzeichnung aber von y_0 abhängt. Aus (65) erkennen wir, daß eine Gerade, welche die optische Achse senkrecht schneidet, in eine (gleichfalls die Achse schneidende) kubische Parabel verzeichnet wird. Einem zur Achse senkrecht stehenden, orthogonalen Kreuz entspricht als Bild eine Figur, wie sie die Fig. 1 wiedergibt. Wir sehen daraus, daß wir in G_{00}, dem nach obigem eine reine Drehung entspricht, den charakteristischen Bestandteil des Bildzerdrehungsfehlers vor uns haben. Wir wollen daher G_{00} *Zerdrehung* schlechthin oder *anisotrope Verzeichnung* nennen.

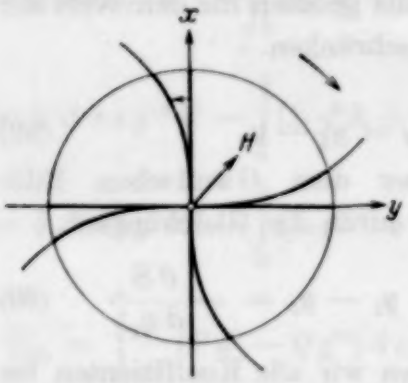


Fig. 1. $G_{00} = 1/10$.

Wenn wir aus (58) in (57 b) einsetzen, erhalten wir für G_{00} die explizite Gestalt

$$G_{00} = \frac{\eta}{16} \int_a^b \frac{H}{\sqrt{\varphi}} \left[4\, g'^2 + \frac{g^2}{\varphi} (\varphi'' + \eta^2 H^2) - \frac{H''}{H} g^2 \right] \mathrm{d}\, z. \tag{66}$$

Aus dieser Formel erkennt man zunächst, daß G_{00} sein Vorzeichen ändert, wenn dies für H der Fall ist. Dreht man also die Richtung der magnetischen Feldstärke um, so erhält man eine Bildfigur, bei der die Parabeln auf den anderen Seiten der orthogonalen Achsen, den Wendetangenten der Bild-

kurven, verlaufen und sie erscheinen gegenüber früher an diesen gespiegelt. Betrachtet man im besonderen ein homogenes Magnetfeld ($H'' = 0$), so ist nach (66) G_{00} sicher positiv, wenn dies für H zutrifft. Dies ist der in Fig. 1 gezeichnete Fall, bei dem man sich also das Magnetfeld senkrecht zur Zeichenebene und von vorn nach rückwärts weisend zu denken hat. Der Pfeil gibt die Richtung der Strahlendrehung an. Der eben diskutierte Zerdrehungsfehler der anisotropen Verzeichnung G_{00} ist an der photographischen Aufnahme in Fig. 109 im Buche: Geometrische Elektronenoptik, von Brüche-Scherzer[1]), sehr schön zu erkennen. Nur ist hier die Richtung des Magnetfeldes entgegengesetzt zu der in Fig. 1.

Dem Eikonalkoeffizienten G_{01} entspricht für $y_0 = 0$ die Verschiebung

$$\left.\begin{aligned} \Delta x &= 2\, G_{01} x_0^2 \eta_1, \\ \Delta y &= 2\, G_{01} x_0^2 \xi_1, \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

mit $\xi_1 = \sigma \cos \varphi$ und $\eta_1 = \sigma \sin \varphi$ ergibt sich

$$\Delta x^2 + \Delta y^2 = 4\, G_{01}^2 x_0^4 \sigma^2. \tag{68}$$

Die Aberrationskurven sind also Kreise. Im Gegensatz zur gewöhnlichen sphärischen Aberration ist aber der Radius der Aberrationskreise nicht nur allein von der Blendenöffnung σ, sondern auch von der Objektlage x_0 abhängig. Dieser Bildfehler steht in sehr enger Analogie zu einem Fehler fünfter Ordnung, der sogenannten *seitlichen sphärischen Aberration* S_4[2]), welcher folgende Aberrationskreise besitzt:

$$\Delta x^2 + \Delta y^2 = 16\, S_4^2 x_0^4 \sigma^6. \tag{69}$$

Unser Bildfehler G_{01}, den wir *anisotrope sphärische Aberration* nennen wollen, verhält sich also ganz ähnlich wie die seitliche sphärische Aberration, nur ist seine Empfindlichkeit von der Blendenöffnung σ um zwei Größenordnungen stärker.

Der Einfluß des letzten Fehlers G_{11} ergibt sich mit $y_0 = 0$ zu

$$\left.\begin{aligned} \Delta x &= -2\, G_{11} x_0 \xi_1 \eta_1, \\ \Delta y &= \quad G_{11} x_0 (3\, \eta_1^2 + \xi_1^2). \end{aligned}\right\} \tag{70}$$

Wenn wir wieder die Aberrationskurve durch $\xi_1 = \sigma \cos \varphi$, $\eta_1 = \sigma \sin \varphi$ einführen, können wir (70) auf die Gestalt bringen:

$$\left.\begin{aligned} \Delta x &= -G_{11} x_0 \sigma^2 \sin 2\varphi, \\ \Delta y &= \quad G_{11} x_0 \sigma^2 (2 - \cos 2\varphi). \end{aligned}\right\} \tag{71}$$

[1]) E. Brüche u. O. Scherzer, l. c. S. 130. — [2]) S. Schwarzschild, l. c., S. 20, Gleichung (30).

Die Aberrationskurven, die bei festgehaltenem Objektpunkt x_0 für die verschiedenen einfallenden Strahlenkegel (veränderliches σ) entstehen, sind Kreise

$$\Delta x^2 + (\Delta y - 2 G_{11} x_0 \sigma^2)^2 = G_{11}^2 x_0^2 \sigma^4, \tag{72}$$

welche zwei unter einem Winkel χ von 30^0 $\left(\operatorname{tang} \chi = \frac{G_{11} x_0 \sigma^2}{2 G_{11} x_0 \sigma^2} = \frac{1}{2}\right)$ gegen die y-Achse vom Gaußschen Bildpunkt ausgehende Gerade berühren. Wir haben also einen ganz ähnlichen Fall wie beim *Kommafehler* der gewöhnlichen Optik vor uns, welcher durch

$$\left.\begin{aligned} \Delta x &= -F x_0 \sigma^2 (2 + \cos 2\varphi), \\ \Delta y &= -F x_0 \sigma^2 \sin 2\varphi \end{aligned}\right| \tag{73}$$

gegeben ist. Auch hier sind die Aberrationskurven Kreise, $(\Delta x + 2 F x_0 \sigma^2)^2 + \Delta y^2 = F^2 x_0^2 \sigma^4$, aber ihre Mittelpunkte liegen auf der X-Achse und sie berühren zwei unter 30^0 gegen die *X-Achse* geneigte Gerade. In Fig. 2 sind diese beiden Kommafehler wiedergegeben. Die Symmetralen der beiden „Kommaschwänzchen" stehen also senkrecht aufeinander. Für G_{11} finden wir nach (57b) und (58) explizit

$$G_{11} = \frac{\eta}{16} \int_a^b \frac{H}{\sqrt{\varphi}} \left[4 h'^2 + \frac{h^2}{\varphi} (\varphi'' + \eta^2 H^2) - \frac{H''}{H} h^2 \right] \mathrm{d}z. \tag{74}$$

Wir sehen aus dieser Formel, daß sich bei einer Richtungsumkehr von H auch das Vorzeichen von G_{11} ändert. Im homogenen Magnetfeld ($H'' = 0$) ist im besonderen nach (74) G_{11} sicher positiv, wenn dies für H der Fall ist. Wir haben dann die Situation, wie sie in der Fig. 2 wiedergegeben ist, bei der man sich die Richtung der magnetischen Feldstärke senkrecht auf der Zeichenebene und von vorne nach rückwärts weisend zu denken hat. Einer Umkehr der Richtung des Magnetfeldes entspricht also auch eine Umkehr der Richtung des Kommas. Denn bei negativem G_{11} liegen ja nach (72)

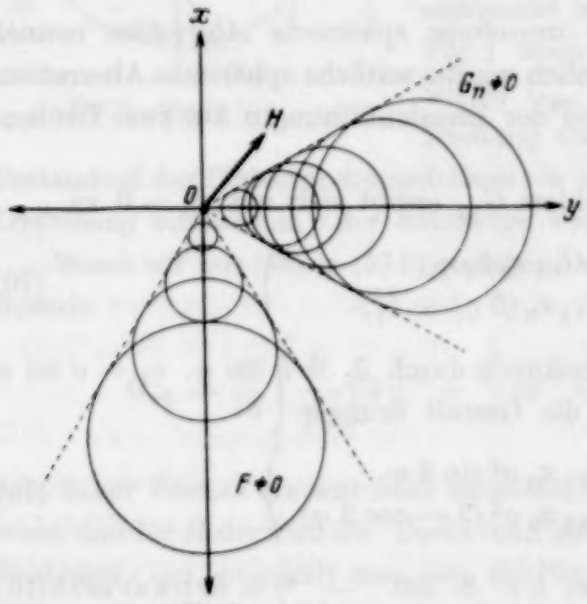


Fig. 2.

die Mittelpunkte der Aberrationskreise auf der negativen Y-Achse. Den durch G_{11} bedingten Bildfehler wollen wir *anisotropes Komma* nennen.

Der Vorteil, der sich aus der Benutzung der Seidelschen Koordinaten ergibt, liegt nicht bloß in der leichten, bis zur numerischen Auswertung vordringenden Diskussion der einzelnen Bildfehler, sondern er zeigt sich vor allem auch darin, daß die Frage nach dem Einfluß der Blendenstellung einer sehr einfachen Behandlung zugänglich ist. Wir haben angenommen, daß die Begrenzung der wirksamen Öffnung des Instruments durch die Eintrittspupille erfolge. Dabei war die Eintrittspupille durch ihren Abstand M_0 von der Objektebene festgelegt. Es möge nun die Eintrittspupille in den Abstand $\bar{M}_0$ von der Objektebene verschoben werden. Dadurch nehmen alle von der Lage der Eintrittspupille abhängigen Größen, also insbesondere auch die Seidelschen Koordinaten neue Werte an. Wir wollen diese auf die neue Eintrittspupille bezogenen Größen mit einem Querstrich bezeichnen. Eine Verwechslung dieser Bezeichnung mit dem Übergang zu konjugiert komplexen Werten ist wohl nicht zu befürchten.

Setzt man $w = X + iY$, so hat man auf Grund von (38) wegen $X_0^+ = X_0 + M_0\alpha_0$ und $X_1^+ = X_1 + M_1\alpha_1$ die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} x_0 &= \frac{n_0\lambda_0}{M_0}X_0, & \xi_0 &= \frac{x_0^+}{\lambda_0} = \frac{x_0}{\lambda_0} + \frac{M_0}{\lambda_0}\alpha_0, \\ x_1 &= \frac{n_1\lambda_1}{M_1}X_1, & \xi_1 &= \frac{x_1^+}{\lambda_1} = \frac{x_1}{\lambda_1} + \frac{M_1}{\lambda_1}\alpha_1. \end{aligned}\right\}$$

Analoge Beziehungen gelten für die Y-Koordinaten. Diesen Formeln entsprechen für die neuen Pupillenebenen die Relationen:

$$\begin{aligned} \bar{x}_0 &= \frac{n_0\bar{\lambda}_0}{\bar{M}_0}X_0, & \bar{\xi}_0 &= \frac{x_0^+}{\bar{\lambda}_0} = \frac{x_0}{\bar{\lambda}_0} + \frac{\bar{M}_0}{\bar{\lambda}_0}\alpha_0, \\ \bar{x}_1 &= \frac{n_1\bar{\lambda}_1}{\bar{M}_1}X_1, & \bar{\xi}_1 &= \frac{x_1^+}{\bar{\lambda}_1} = \frac{x_1}{\bar{\lambda}_1} + \frac{\bar{M}_1}{\bar{\lambda}_1}\alpha_1. \end{aligned}$$

Durch Elimination der Zwischenvariablen X_0, X_1 und α_0, α_1 folgen hieraus die Beziehungen zwischen alten und neuen Seidelschen Koordinaten:

$$\left.\begin{aligned} x_0 &= \bar{x}_0\frac{\lambda_0 M_0}{\bar{\lambda}_0\bar{M}_0}, & \xi_0 &= \bar{\xi}_0\frac{\bar{\lambda}_0}{\lambda_0}\frac{M_0}{\bar{M}_0} + \bar{x}_0\frac{\bar{M}_0 - M_0}{n_0\lambda_0\bar{\lambda}_0}, \\ x_1 &= \bar{x}_1\frac{\lambda_1 M_1}{\bar{\lambda}_1\bar{M}_1}, & \xi_1 &= \bar{\xi}_1\frac{\bar{\lambda}_1}{\lambda_1}\frac{M_1}{\bar{M}_1} + \bar{x}_1\frac{\bar{M}_1 - M_0}{n_1\lambda_1\bar{\lambda}_1}. \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

Setzen wir zur Abkürzung für die, die Blendenverschiebung charakterisierenden Größen

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_0}\frac{M_0}{\bar{M}_0} = a, \qquad \frac{\bar{M}_0 - M_0}{n_0 \lambda_0 \lambda_0} = b, \tag{76}$$

so ergibt sich mit Rücksicht auf (75)

$$\left.\begin{aligned} \bar{x}_0 &= a x_0, \quad \xi_0 = a\xi_0 + b\bar{x}_0; \quad \bar{y}_0 = a y_0, \quad \eta_0 = a\bar{\eta}_0 + b\bar{y}_0, \\ \bar{x}_1 &= a x_1, \quad \xi_1 = a\xi_1 + b\bar{x}_1; \quad \bar{y}_1 = a y_1, \quad \eta_1 = a\bar{\eta}_1 + b\bar{y}_1. \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

Aus diesen Gleichungen folgt bis auf Glieder sechster Ordnung

$$R = \frac{1}{a^2}\bar{R}, \quad \varrho = a^2\bar{\varrho} + 2ab\bar{\varkappa} + b^2\bar{R}, \quad \varkappa = \bar{\varkappa} + \frac{b}{a}\bar{R}, \quad \sigma = \bar{\sigma}. \tag{78}$$

Ersetzt man nun in der Eikonalentwicklung (56) entsprechend (78) die alten Variablen durch die neuen, so erhält man eine Entwicklung der gleichen Form, in welcher die Koeffizienten, also die der veränderten Blendenstellung entsprechenden Bildfehler, die folgenden Werte haben:

$$\left.\begin{aligned} \bar{B} &= B a^4, \\ \bar{F} &= F a^2 - B a^3 b, \\ \bar{C} &= C - 2F a b + B a^2 b^2, \\ \bar{D} &= D - 2F a b + B a^2 b^2, \\ \bar{E} &= E\frac{1}{a^2} - (D + 2C)\frac{b}{a} + 3F b^2 - B a b^3. \end{aligned}\right\} \tag{79a}$$

$$\left.\begin{aligned} \bar{G}_{11} &= G_{11} a^2, \\ \bar{G}_{01} &= G_{01} - 2G_{11} a b, \\ \bar{G}_{00} &= G_{00}\frac{1}{a^2} - G_{01}\frac{b}{a} + G_{11} b^2. \end{aligned}\right\} \tag{79b}$$

Mit Schwarzschild haben wir sie in solcher Reihenfolge angeschrieben, daß jeder Fehler von der Blendenstellung (abgesehen von einem Faktor a^2, a^4, oder $1/a^2$) unabhängig wird, sobald die sämtlichen vorausgehenden Fehler verschwinden. Insbesondere ist bemerkenswert, daß bei Verschwinden von sphärischer Aberration und Komma ($B = F = 0$) die Bildkrümmungen C und D von den Blendenstellungen unabhängig werden. Weiter erkennt man aus der Abhängigkeit von der Blendenstellung (79a) und (76b) den verschiedenen Charakter der „isotropen" und „anisotropen" Bildfehler. Sie bilden entsprechend (79) zwei verschiedene Gruppen, die sich bei einer Blendenverschiebung allein unter sich transformieren.

Betrachten wir ein aberrationsfreies System ($B = 0$), so erkennen wir aus (79a) und (79b), daß sich die isotropen Bildfehler $3F$ (Komma), $D + 2C$ (sagittale Bildwölbung) und E (Verzeichnung) bei einer Blendenverschiebung ebenso verhalten wie die Größen G_{11}, G_{01} und G_{00}. Aus (79a) erhalten wir nämlich die mit (79b) übereinstimmenden Transformationsgleichungen:

$$3\bar{F} = 3Fa^2,$$

$$\bar{D} + 2\bar{C} = (D + 2C) - 6Fab,$$

$$\bar{E} = E\frac{1}{a^2} - (D + 2C)\frac{b}{a} + 3Fb^2.$$

Hierin haben wir einen weiteren Beweis für die schon oben bemerkte Analogie zwischen je zweien von diesen beiden Größenarten.

Aus (79a) ergibt sich ferner, daß der Ausdruck $\bar{C} - \bar{D} = C - D$, welcher die sogenannte „*Petzvalkrümmung*" $C - D = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{\varrho_t} - \frac{3}{\varrho_s}\right)$ darstellt, von der Blendenstellung unabhängig ist. Wir können dies auch direkt verifizieren, indem wir zugleich den expliziten Ausdruck für diese wichtige optische Größe berechnen. Entsprechend (57a) finden wir hierfür

$$C - D = \int_a^b \left[M(g'h - gh')^2 + \frac{12}{n^2}K\right] \mathrm{d}z,$$

wegen $(hg' - gh') = \frac{1}{n(z)}$ ist dies

$$C - D = \int_a^b \frac{M + 12K}{n^2}\,\mathrm{d}z$$

und wenn wir aus (58) noch einsetzen, erhalten schließlich

$$\frac{3}{\varrho_s} - \frac{1}{\varrho_t} = \frac{1}{2}\int_a^b \frac{\varphi'' + 4\eta^2 H^2}{\sqrt{\varphi^3}}\,\mathrm{d}z. \tag{80}$$

Zum Schluß wollen wir noch zeigen, daß die beim Elektronenmikroskop gefundenen Abbildungsgesetze charakteristisch sind für die allgemeinste optische Abbildung in inhomogenen, anisotropen, rotationssymmetrischen Medien. Insbesondere ist auch hier die Zahl der Bildfehler acht und besteht aus den fünf isotropen und den drei anisotropen Abbildungsfehlern. Wir haben dieses Resultat schon in einer früheren Arbeit gefunden. Die folgende Ableitung schließt sich jedoch an die eben dargestellten Überlegungen

unmittelbar an und scheint etwas einfacher und daher durchsichtiger zu sein als die früher gegebene.

Setzen wir vom Brechungsexponenten μ bloß voraus, daß er gegenüber Drehungen unseres Mediums invariant sei, so haben wir in

$$\delta \int \mu \, d\sigma = \delta \int F \, dz = 0 \tag{81}$$

das allgemeinste rotationssymmetrische Variationsproblem vor uns. Die drehungsinvariante Lagrangesche Funktion F kann also von den Koordinaten x, y und x', y' nur vermittelst der Drehungsinvarianten

$$\varrho_1 = x^2 + y^2, \quad \varrho_2 = xx' + yy', \quad \varrho_3 = x'^2 + y'^2, \quad \varrho = xy' - yx' \tag{82}$$

abhängen. Es ist also die Tatsache, daß $F = F(\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3, \varrho)$ allein eine Funktion der angeschriebenen Größen ist, der Ausdruck für die Rotationssymmetrie des optischen Mediums. Die vier Variablen sind allerdings nicht unabhängig voneinander, sondern es besteht die Beziehung

$$\varrho^2 = \varrho_1 \varrho_3 - \varrho_2^2. \tag{83}$$

Es kann aber sein — und der eben entwickelte Fall des Elektronenmikroskops ist ein Beispiel dafür —, daß bei Ersetzung von ϱ durch ϱ_1, ϱ_2 und ϱ_3 nach (83) von F keine Mac Laurinsche Entwicklung nach diesen drei Variablen, wie wir sie für unsere Rechnung brauchen, möglich ist. Wir müssen daher im allgemeinen Fall auch ϱ als Argument in F annehmen und von dieser Funktion der vier Variablen ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3 und ϱ wollen wir voraussetzen, daß sie eine Entwicklung nach Potenzen dieser vier Größen zuläßt. Wenn wir zunächst nach der Variablen ϱ entwickeln, erhalten wir

$$F = F_0 + F_1 \varrho + F_2 \varrho^2 + F_3 \varrho^3 + \cdots$$

oder

$$F = (F_0 + F_2 \varrho^2 + F_4 \varrho^4 + \cdots) + (F_1 + F_3 \varrho^2 + F_5 \varrho^4 + \cdots)\varrho;$$

da wir in den beiden Klammern die geraden Potenzen von ϱ auf algebraische Art durch ϱ_1, ϱ_2 und ϱ_3 ausdrücken können, läßt sich also F immer in der Form

$$F = L(\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3) + M(\varrho_1 \varrho_2 \varrho_3)\varrho \tag{84}$$

annehmen. Wenn wir hier die Entwicklungen von L und M:

$$\left.\begin{aligned} L &= n(z) + l_1\varrho_1 + 2l_2\varrho_2 + l_3\varrho_3 + l_{11}\varrho_1^2 + l_{12}\varrho_1\varrho_2 + l_{13}\varrho_1\varrho_3 \\ &\quad + l_{22}\varrho_2^2 + l_{23}\varrho_2\varrho_3 + l_{33}\varrho_3^2 + \cdots \\ M &= 2m + m_1\varrho_1 + m_2\varrho_2 + m_3\varrho_3 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

einsetzen, ergibt sich endgültig

$$F(z) = n(z) + l_1(z)\varrho_1 + 2l_2(z)\varrho_2 + l_3(z)\varrho_3 + 2m(z)\cdot\varrho + J_4 + \cdots, \tag{86}$$

wobei mit J_4 die Glieder vierter Ordnung

$$J_4 = l_{11}\varrho_1^2 + l_{12}\varrho_1\varrho_2 + l_{13}\varrho_1\varrho_3 + l_{22}G_2^2 + l_{23}\varrho_2\varrho_3 + l_{33}\varrho_3^2 + m_1\varrho\varrho_1 + m_2\varrho\varrho_2 + m_3\varrho\varrho_3 \quad (87)$$

bezeichnet worden sind. Aus den allgemeinen Differentialgleichungen der Bahnkurven

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\frac{\partial F}{\partial x'} - \frac{\partial F}{\partial x} = 0, \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\frac{\partial F}{\partial y'} - \frac{\partial F}{\partial y} = 0 \quad (88)$$

folgen bei Beschränkung auf die Glieder zweiter Ordnung in (86) als Differentialgleichungen der Paraxialstrahlen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(l_3 x' - m y) &= (l_1 - l_2') x + m y', \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(l_3 y' + m x) &= (l_1 - l_2') y - m x' \end{aligned}\right\} \quad (89)$$

mit $v = x + iy$ folgt hieraus

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(l_3 v' + i m v) = (l_1 - l_2') v - i m v'; \quad (90)$$

durch die Substitution

$$v = e^{-i\int_a^z \frac{m}{l_3}\,\mathrm{d}z}\, w(z)$$

(Elimination der anisotropen Strahlendrehung) gehen wir zu einer reellen Differentialgleichung für die komplexe Variable $w(z)$ über. Es ergibt sich so

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}(l_3 w') = \left(l_1 - l_2' - \frac{m^2}{n}\right) w. \quad (91)$$

Wir setzen im folgenden zur Abkürzung $m/l_3 = p(z)$ und schreiben außerdem für

$$\int_a^z \frac{m}{l_3}\,\mathrm{d}z = \int_a^z p(s)\,\mathrm{d}s = \varphi(z). \quad (92)$$

Damit gilt also

$$v = e^{-i\varphi} w(z) \quad \text{mit} \quad \varphi'(z) = p(z) = \frac{m}{l_3}. \quad (93)$$

Die vier Drehungsinvarianten ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3 und ϱ können wir durch die Variable v auf folgende Weise ausdrücken:

$$\varrho_1 = v\bar{v}, \quad \varrho_2 = \tfrac{1}{2}(v\bar{v}' + \bar{v}v'), \quad \varrho_3 = v'\bar{v}', \quad \varrho = \frac{1}{2i}(\bar{v}v' - v\bar{v}'). \quad (94)$$

Wenn wir die analogen Größen in bezug auf die Variable $w\,(z)$ mit τ_i also

$$\tau_1 = w\,\overline{w},\ \tau_2 = \tfrac{1}{2}\,(w\,\overline{w}' + \overline{w}\,w'),\ \tau_3 = w'\,\overline{w}',\ \tau = \frac{1}{2\,i}\,(\overline{w}\,w' - w\,\overline{w}') \tag{95}$$

bezeichnen, ergibt sich auf Grund von (93) zwischen den σ_i und den τ_i folgender Zusammenhang:

$$\varrho_1 = \tau_1,\ \varrho_2 = \tau_2,\ \varrho_3 = p^2\tau_1 + \tau_3 - 2\,p\tau,\ \varrho = \tau - p\tau_1. \tag{96}$$

Setzen wir dies in (87) ein, um die Funktion F durch die Variable w bzw. durch die Größen τ_1, τ_2, τ_3 und τ auszudrücken, so erhalten wir für die Glieder vierter Ordnung J_4:

$$\begin{aligned} J_4 = {} & K_{11}\tau_1^2 + K_{12}\tau_1\tau_2 + K_{13}\tau_1\tau_3 + K_{22}\tau_2^2 + K_{23}\tau_2\tau_3 + K_{33}\tau_3^2 \\ & + l_3 M_1 \tau\tau_1 + l_3 M_2 \tau\tau_2 + l_3 M_2 \tau\tau_3, \end{aligned} \tag{97}$$

wobei die Koeffizienten K_{mn} folgende Bedeutung haben:

$$\left.\begin{aligned} K_{11} &= l_{11} + p^2 l_{13} + p^4 l_{33} - p m_1 - p^3 m_3,\ K_{12} = l_{12} + p^2 l_{23} - p m_2, \\ & \qquad K_{13} = l_{13} + 6\,p^2 l_{33} - 3\,p m_3; \\ K_{22} &= l_{22} - 4\,p^2 l_{33} + 2\,p m_3, \qquad K_{23} = l_{23}, \qquad K_{33} = l_{33}; \\ l_3 M_1 &= m_1 - 2\,p l_{13} - 4\,p^3 l_{33} + 3\,p^2 m_3, \qquad l_3 M_2 = m_2 - 2\,p l_{23}, \\ & \qquad l_3 M_3 = m_3 - 4\,p\,l_{33}. \end{aligned}\right\} \tag{98}$$

Die K_{mn} und M_l sind also als bekannte Funktionen von z zu betrachten.

Die Behandlung der durch die achsennahen Strahlen vermittelten Gaußschen Abbildung verläuft mit dem elektronenoptischen Fall vollkommen parallel, nur tritt an Stelle der Differentialgleichung (19) die entsprechende Gleichung (91). Sind h und g die beiden Grundlösungen dieser Differentialgleichung mit den Anfangsbedingungen auf S. 198, so ergibt sich genau wie früher für die durch die Seidelschen Koordinaten ξ_1 und u_0 festgelegte Bahnkurve der Ausdruck

$$w\,(z) = h\,\zeta_1 - g u_0. \tag{99}$$

Wir haben nun die Größen τ_i auf Grund ihrer Definitionen (95) nach (99) durch die Seidelschen Koordinaten ζ_1 und u_0 auszudrücken. Mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} R &= v\,\bar{v}_0 = x_0^2 + y_0^2, \quad \varkappa = \tfrac{1}{2}\,(u_0\,\bar{\zeta}_1 + \bar{u}_0\,\zeta_1) = x_0\,\xi_1 + y_0\,\eta_1, \\ \varrho^{1}) &= \zeta_1\bar{\zeta_1} = \xi_1^2 + \eta_1^2, \quad \sigma = \frac{1}{2i}\,(\bar{v}_0\,\zeta_1 - v_0\,\bar{\zeta}_1) = x_0\,\eta_1 - y_0\,\xi_1 \end{aligned}\right\} \tag{100}$$

[1]) Den Buchstaben ϱ haben wir eigentlich schon in (94) zur Berechnung einer anderen Größe verwendet. Aber eine Verwechslung wird wohl im folgenden nicht zu befürchten sein.

ergibt sich dafür

$$\left.\begin{aligned} \tau_1 &= w\,\overline{w} = g^2 R - 2\,ghx + h^2 \varrho, \\ \tau_2 &= \tfrac{1}{2}\,(w\,\overline{w}' + \overline{w}\,w') = gg'\,R - (gh)'\,x + h\,h'\,\varrho, \\ \tau_3 &= w'\,\overline{w}' = g'^2\,R - 2\,g'\,h'\,x + h'^2\,\varrho, \\ \tau &= \frac{1}{2\,i}\,(\overline{w}\,w' - w\,\overline{w}') = \frac{1}{l_3}\,\sigma. \end{aligned}\right\} \tag{101}$$

Das Seidelsche Eikonal und damit die Bildfehler dritter Ordnung finden wir, wenn wir in

$$S = \tfrac{1}{8}\,(v_0'\,\bar{v}_0')^2 + \int_a^b J_4\,\mathrm{d}\,z - \tfrac{1}{8}\,(v_1'\,\bar{v}_1')^2 \tag{102}$$

für $(v_0'\,\bar{v}_0')$, $(v_1'\,\bar{v}_1')$

$$\begin{aligned} (v_0'\,\bar{v}_0') &= (w_0'\,\overline{w}_0') = \tau_3^0 = g_0'^2\,R - 2\,g_0'\,h_0'\,x + h_0'^2\,\varrho, \\ (v_1'\,\bar{v}_1') &= (w_1'\,\overline{w}_1') = \tau_3^1 = g_1'^2\,R - 2\,g_1'\,h_1'\,x + h_1'^2\,\varrho, \end{aligned}$$

und für die Größen τ_1, τ_2, τ_3 und τ in J_4 aus (101) einsetzen. Um diese Substitution etwas übersichtlicher durchführen zu können, wollen wir im folgenden das Koeffizientenschema in (101) mit

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g^2 - 2\,gh & h^2 \\ gg' - (gh)' & hh' \\ g'^2 - 2\,g'h' & h'^2 \end{pmatrix} \tag{103}$$

bezeichnen. Schreiben wir statt R, x und ϱ noch R_1, R_2, R_3, also

$$R_1 = R,\ R_2 = x,\ R_3 = \varrho, \tag{104}$$

so können wir die ersten drei Gleichungen (101) durch die folgenden Ausdrücke ersetzen:

$$\tau_i = \alpha_{ik} R_k, \tag{105}$$

wobei wir wie üblich das selbstverständliche Summenzeichen weggelassen haben. Durch Einsetzen von (105) in

$$S_4 = \tfrac{1}{8}\,(\tau_3^0)^2 + \int_a^b K_{ik}\,\tau_i\,\tau_k - \tfrac{1}{8}\,(\tau_3^1)^2 + \int_a^b l_3\,M_i\,\tau_i\,\tau \tag{106}$$

ergibt sich das gesuchte Seidelsche Eikonal in der Gestalt

$$\begin{aligned} S_4 = A_{lm} R_l R_m + G_l R_l \sigma = \Big[\tfrac{1}{8}\,\alpha_{3l}^0 \alpha_{3m}^0 + \int_a^b K_{ik}\,\alpha_{il}\,\alpha_{im}\,\mathrm{d}\,z - \tfrac{1}{8}\,\alpha_{3l}^1 \alpha_{3m}^1\Big] \\ \cdot R_l R_m + \int_a^b M_i \alpha_{il}\,\mathrm{d}\,z \cdot R_l \sigma \quad (l \leqq m). \end{aligned} \tag{107}$$

Der Vergleich mit (56) ergibt somit für die Bildfehler dritter Ordnung

$$\left.\begin{aligned} A = -4\,A_{11},\ B = -4\,A_{33},\ C = -A_{22},\ D = -2\,A_{13},\ E = A_{12}, \\ F = A_{23},\ G_{00} = G_1,\ G_{01} = -\tfrac{1}{2}\,G_2,\ G_{11} = G_3, \end{aligned}\right\} \tag{108}$$

wobei die Größen A_{ll} und A_{lm} nach (107) folgendermaßen gegeben sind:

$$\left.\begin{aligned} A_{ll} &= \tfrac{1}{8}\alpha^0_{3l}\alpha^0_{3l} + \int_a^b K_{ik}\alpha_{il}\alpha_{i,l}\,\mathrm{d}z - \tfrac{1}{8}\alpha^0_{3l}\alpha^0_{3l}, \\ A_{lm} &= \tfrac{1}{8}\alpha^0_{3l}\alpha^0_{3m} + \int_a^b K_{ik}(\alpha_{il}\alpha_{km} + \alpha_{im}\alpha_{kl})\,\mathrm{d}z - \tfrac{1}{8}\alpha^1_{3l}\alpha^1_{3m}, \\ G_l &= \int_a^b M_i\alpha_{il}\,\mathrm{d}z. \end{aligned}\right\} \quad (109)$$

Die drei anisotropen Bildfehler wollen wir explizit anschreiben, indem wir aus (103) für die Koeffizienten α_{ik} in (109) einsetzen. Man erhält so

$$\left.\begin{aligned} G_{00} &= \int_a^b (g^2M_1 + gg'M_2 + g'^2M_3)\,\mathrm{d}z, \\ G_{01} &= \int_a^b (ghM_1 + (gh)'M_2 + g'h'M_3)\,\mathrm{d}z, \\ G_{11} &= \int_a^b (h^2M_1 + hh'M_2 + h'^2M_3)\,\mathrm{d}z. \end{aligned}\right\} \quad (110)$$

Die Formeln (109) können wir benutzen, um auch hier das Petzvalsche Theorem auf allgemeine, inhomogene anisotrope Medien zu übertragen. Mit den Abkürzungen

$$\beta_{ik} = 2\alpha_{i1}\alpha_{k3} + 2\alpha_{i3}\alpha_{k1} - \alpha_{i2}\alpha_{k2}$$

ergibt sich zunächst

$$C - D = \int_a^b K_{ik}\beta_{ik}\,\mathrm{d}z.$$

Setzen wir für die Größen α_{ik} aus (103) ein, so finden wir an

$$\beta_{11} = \beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{33} = 0,\ \beta_{22} = -(g'h - h'g)^2,\ \beta_{13} = 2(g'h - h'g)^2.$$

Wegen der nach (91) gültigen Gleichung

$$g'h - h'g = \frac{1}{l_s}$$

ist also

$$C - D = \int_a^b \frac{2K_{13} - K_{22}}{l_s^2}\,\mathrm{d}z. \quad (111)$$

Wenn wir die Werte von K_{13} und K_{22} aus (98) entnehmen, erhalten wir schließlich wegen $C - D = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{\varrho_t} - \frac{3}{\varrho_s}\right)$ für die „Petzval-Krümmung“,

ausgedrückt durch die Entwicklungskoeffizienten von $F = L + M\varrho$, die Formel

$$\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\varrho_t} - \frac{3}{\varrho_s}\right) = \int_a^b \frac{1}{l_3^4}\left[(2\,l_{12} - l_{22})\,l_3^2 + 16\,l_{33}\,m^2 - 8\,l_3\,m\,m_3\right]\mathrm{d}z. \quad (112)$$

Die Bezeichnung „anisotrope Bildfehler" für die Zerdrehungsfehler G_{00}, G_{01} und G_{11} ist insofern vielleicht nicht ganz zutreffend, als es *anisotrope* Mittel gibt, für die weder diese Fehler noch die durch (24) ausgedrückte Bilddrehung vorhanden sind. Wir wollen nun noch die Frage beantworten, wie der Brechungsexponent $\mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{s})$ beschaffen sein muß, damit dies der Fall ist, also die Bilddrehung und die Zerdrehungsfehler identisch Null sind. Aus (84) erkennt man als notwendige Bedingung hierfür das Verschwinden von M. In diesem Falle gilt $F(\varrho) = F(-\varrho)$. Umgekehrt ist auch $F(\varrho) = F(-\varrho)$ hinreichend dafür, daß $M = 0$ ist. Bei Einführung von Zylinderkoordinaten r, χ, z erhält man für $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$ und ϱ

$$\varrho_1 = r^2,\ \varrho_2 = rr',\ \varrho_3 = r'^2 + r^2\chi'^2,\ \varrho = r^2\chi', \quad (113)$$

woraus man erkennt, daß der Übergang von ϱ zu $-\varrho$ mit dem Übergang von χ' zu $-\chi'$ gleichbedeutend ist. Wenn wir χ' durch $-\chi'$ ersetzen, erhalten wir aus der Strahlrichtung $\mathfrak{s}$ $\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}s}$, $r\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}s}$, $\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}s}$ die Richtung $\bar{\mathfrak{s}} \equiv \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}s}$, $-r\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}s}$, $\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}s}$, welche entgegengesetzte Zirkulationskomponente besitzt, also aus $\mathfrak{s}$ durch Spiegelung an einer durch die Achse gelegten Ebene hervorgeht. Wir wollen ein optisches Mittel mit der Eigenschaft

$$\mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}) = \mu(\mathfrak{r}, \bar{\mathfrak{s}}) \quad (114)$$

ein „*spiegelsymmetrischanisotropes*" Medium nennen. Dann können wir sagen, daß die notwendige und hinreichende Bedingung für das identische Verschwinden von Bilddrehung und Zerdrehungsfehlern darin besteht, daß das optische Mittel spiegelsymmetrische Anisotropie besitzt. Die gewöhnlich betrachtete und einem berühmten Theorem von Carathéodory über absolute optische Instrumente als Voraussetzung zugrunde liegende Bedingung der „*symmetrischen Anisotropie*" $\mu(\mathfrak{r}, \mathfrak{s}) = \mu(\mathfrak{r}, -\mathfrak{s})$ steht mit den Zerdrehungsfehlern in keinem unmittelbaren Zusammenhang.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

(Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung.)

Die Bahnen des Elektrons im Magnetron unter Berücksichtigung der Raumladungen. I.

Von **Hans Awender** in Temeschburg (Rumänien), **Alfred Thoma** in Berlin und **David M. Tombs** in Wellington (Neu-Seeland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1935.)

1. Einleitung. — 2. Das Larmor-Theorem. — 3. Die Integration der Bewegungsgleichungen ohne Magnetfeld. — 4. Die Integration der Bewegungsgleichungen mit zusätzlichem Magnetfeld. — 5. Beweis, daß $\zeta' = \zeta(t) \cdot e^{i\omega_L \cdot t}$.

1. Einleitung. Die Arbeit beschäftigt sich damit, die Bahnen des Elektrons im Magnetron unter Berücksichtigung der Raumladung zu berechnen. Bisher[1]) war der Einfluß von Raumladungen immer vernachlässigt worden, außer in einer Arbeit von Hull[2]), die unter vereinfachten Annahmen die Langmuirschen Ergebnisse[3]) benutzt hatte. Die Arbeit wird den Raumladungen dadurch gerecht, daß für das Potential ein Ansatz benutzt wird, den Langmuir[4]) durch Integration der Poisson-Gleichung

$$\Delta \varphi = -4\pi\varrho$$

erhalten hat.

Um zum Ziele zu kommen, wird erst das ungestörte Problem (ohne Magnetfeld) und dann in einer Art Störungsrechnung das gleiche Problem unter Berücksichtigung des Magnetfeldes behandelt. Dabei ergibt sich eine Bestätigung eines Satzes, des Larmor-Theorems[5]), das in voller Allgemeinheit zuerst von Becker[6]) ausgesprochen wurde.

2. Das Larmor-Theorem. Becker (a. a. O.) spricht das Larmor-Theorem ganz allgemein aus. Er beweist die Gültigkeit folgenden Satzes:

Gegeben sei ein elektrostatisches Kraftfeld von axialer Symmetrie in bezug auf die z-Achse, d. h. also das Potential φ des Feldes sei nur abhängig vom Abstand von der z-Achse und von z selbst.

$$\varphi = \varphi(z, r). \tag{1}$$

Dabei ist

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}. \tag{2}$$

---

[1]) H. E. Hollmann, Ann. d. Phys. **8**, 956, 1931; F. Müller, Elektr. Nachr.-techn. **12**, 132, 1935. — [2]) A. W. Hull, Phys. Rev. (2) **18**, 31, 1921. — [3]) I. Langmuir, ebenda (2) **2**, 450, 1913. — [4]) I. Langmuir, ebenda. — [5]) J. Larmor, Phil. Mag. **44**, 503, 1897. — [6]) R. Becker, Theorie der Elektrizität. II. S. 92ff. Leipzig 1933.

In diesem Felde bewegen sich n Elektronen. Jedes dieser Elektronen steht also unter dem Einfluß dieses Feldes und des Zusatzfeldes, das von den übrigen Elektronen erzeugt wird. Ist r_{ik} der Abstand des i-ten vom k-ten Elektron, so folgen die Bewegungsgleichungen aus einer Potentialfunktion

$$\Phi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n) = \sum_i \varphi(z_i, r_i) + \sum_{i,k} \frac{e^2}{r_{ik}}, \tag{3}$$

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x}_k &= -e\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}, \\ m\ddot{y}_k &= -e\frac{\partial \Phi}{\partial y_k}, \\ m\ddot{z}_k &= -e\frac{\partial \Phi}{\partial z_k}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Angenommen, die Lösung von (4) sei bekannt; es sei also

$$x_k = x_k(t),\ y_k = y_k(t),\ z_k = z_k(t) \tag{5}$$

die Lösung von (4). x und y lassen sich auch vereinigen zu einer komplexen Größe ζ.

$$\zeta_k = x_k + iy_k = \zeta_k(t),\ z_k = z_k(t). \tag{6}$$

Nun wird die Bewegung desjenigen Systems betrachtet, das aus (4) hervorgeht, wenn man ein konstantes, der z-Achse paralleles Magnetfeld überlagert. Es sei

$$H = H_z \tag{7}$$

das Magnetfeld.

Die neue Bewegung soll durch gestrichene Größen beschrieben werden (x'_k, y'_k, z'_k für das k-te Elektron usw.). Das Magnetfeld erzeugt die zusätzliche Kraft $\frac{e}{c}[\mathfrak{v}_k, \mathfrak{H}]$, so daß die neuen Bewegungsgleichungen folgende Gestalt annehmen:

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x}'_k &= -e\frac{\partial \Phi}{\partial x'_k} + \frac{e}{c}\dot{y}'_k \cdot H, \\ m\ddot{y}'_k &= -e\frac{\partial \Phi}{\partial y'_k} - \frac{e}{c}\dot{x}'_k \cdot H, \\ m\ddot{z}'_k &= -e\cdot\frac{\partial \Phi}{\partial z'_k}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Es sei wieder

$$\zeta'_k = x'_k + iy'_k. \tag{9}$$

Dann besagt der Satz von Larmor folgendes: Die Gleichungen (8) werden gelöst durch

$$\left.\begin{aligned} \zeta'_k &= \zeta_k(t)\cdot e^{i\omega_L t}, \\ z'_k &= z_k(t), \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wobei $\zeta_k(t)$ und $z_k(t)$ die durch (6) gegebenen Lösungen des ungestörten Problems (4) sind und ω_L die Larmor-Frequenz ist:

$$\omega_L = \frac{eH}{2mc}. \tag{11}$$

Die Wirkung des Magnetfeldes besteht also anschaulich nur darin, daß das ganze Elektronensystem, ohne daß seine innere Bewegung verändert wird, in eine Rotation mit der Kreisfrequenz ω_L um die Feldrichtung versetzt wird[1]).

3. Die Integration der Bewegungsgleichungen ohne Magnetfeld. Zur Gewinnung der Bewegungsgleichungen wird von der zylindrischen Anordnung, wie sie Schottky[2]) und Langmuir[3]) angegeben haben, ausgegangen (Fig. 1). K ist der Glühdraht, A die zylindrische Anode. φ ist das Potential an irgendeiner Stelle zwischen den Elektroden, n die Zahl der Elektronen pro cm³, j die Stromdichte. Unter der Annahme, daß die Elektronen in unmittelbarer Nähe von K die Geschwindigkeit Null besitzen, ist ihre Geschwindigkeit an einer beliebigen Stelle zwischen den Elektroden durch die durchlaufene Potentialdifferenz allein bestimmt:

Fig. 1.

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = -\varphi \cdot e. \tag{12}$$

Für φ gilt die Poissonsche Gleichung

$$\Delta \varphi = -4\pi\varrho. \tag{13}$$

Ferner ist der Betrag der Stromdichte

$$j = -v \cdot \varrho. \tag{14}$$

Nach Elimination von ϱ und v ergibt sich folgende Gleichung für φ:

$$\Delta\varphi = 2\pi \sqrt{\frac{2m}{-e}} \frac{j}{\sqrt{\varphi}}. \tag{15}$$

Diese Differentialgleichung ist zu integrieren unter Beachtung folgender Randbedingungen: Die Kathode sei geerdet, also

$$\varphi_K = 0. \tag{16}$$

Die angelegte Spannung sei

$$\varphi_A = V. \tag{17}$$

---

[1]) Beweis des Satzes bei R. Becker, a. a. O., S. 93ff. — Voraussetzung für die Gültigkeit des Satzes ist, daß die dem Elektron durch die Präzessionsbewegung allein erteilte Geschwindigkeit klein sei gegen die Geschwindigkeit, die das Elektron ohne Präzessionsbewegung in seiner Bahn besitzen würde. Das ist aber selbst bei den stärksten Magnetfeldern erfüllt. Der Beweis des Satzes folgt unmittelbar aus dem Begriff der Corioliskraft. — [2]) W. Schottky, Phys. ZS. **15**, 526, 624, 1914. — [3]) I. Langmuir, a. a. O., S. 457; Phys. ZS. **15**, 348, 1914.

Im stationären Zustande muß ferner sein

$$2\pi r \cdot j = J = \text{const}, \tag{18}$$

wobei J den Strom pro Drahtlänge mißt. Als letzte Bedingung soll gefordert werden

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial n}\right)_K = 0. \tag{19}$$

Bei der zylindrischen Anordnung hängt φ nur von r ab. Es wird also aus (15)

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\right) = \sqrt{\frac{2m}{-e}} \cdot \frac{J}{r\sqrt{\varphi}}. \tag{20}$$

Die Randbedingungen lauten

$$\varphi_{r=a} = 0; \quad \left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\right)_{r=a} = 0; \quad \varphi_K - \varphi_a = V. \tag{21}$$

Als Lösung erhält man

$$\varphi = \left(\frac{9}{2\sqrt{2}}\sqrt{\frac{m}{-e}}J\right)^{2/3} \cdot r^{2/3}. \tag{22}$$

Diese Lösung, die zwar nicht die Randbedingung der Kathode erfüllt, wird zur Integration der Bewegungsgleichungen herangezogen. Dabei muß noch folgende Bemerkung vorausgeschickt werden: Die Wechselwirkung, die die einzelnen Elektronen aufeinander ausüben, ist in diesem Potential enthalten. Bei den Bewegungsgleichungen bleiben also die Glieder, die diese Wechselwirkung berücksichtigen, auf der rechten Seite fort. Die Gleichungen (4) lauten also für diesen Fall:

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x} &= -e\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \\ m\ddot{y} &= -e\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \\ m\ddot{z} &= -e\frac{\partial \varphi}{\partial z}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Dabei ist

$$\varphi = A \cdot r^{2/3}, \tag{24}$$

wobei folgende Abkürzung eingeführt ist:

$$A = \left(\frac{9}{2\sqrt{2}}\sqrt{\frac{m}{-e}}J\right)^{2/3}; \tag{25}$$

$$r^2 = x^2 + y^2. \tag{26}$$

Die Bewegungsgleichungen lauten also

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x} &= -\frac{eA \cdot \frac{4}{3}x}{r^{1/3}}, \\ m\ddot{y} &= -\frac{eA \cdot \frac{4}{3} \cdot y}{r^{1/3}}, \\ m\ddot{z} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Führt man ebene Polarkoordinaten ein:

$$x = r\cos\psi, \quad y = r\sin\psi, \tag{28}$$

so lassen sich sofort zwei Integrale angeben, der Energiesatz und der Flächensatz.

$$\frac{m}{2}v^2 = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\psi}^2) = -eAr^{2/3} + C_1, \tag{29}$$

$$m\cdot r^2\dot{\psi} = C_2', \tag{30}$$

$$r^2\dot{\psi} = \frac{C_2'}{m} = C_2. \tag{31}$$

Die Konstante C_1 ist durch die Anfangsgeschwindigkeit v_0, die die Elektronen beim Austritt aus dem Draht der Kathode besitzen, bestimmt. Es ist

$$\frac{m}{2}v_0^2 = +C_1. \tag{32}$$

Aus Energie- und Flächensatz läßt sich mit Hilfe der Beziehung

$$\dot{r} = \frac{dr}{d\psi}\cdot\dot{\psi} \tag{33}$$

sofort die Bahngleichung der Elektronen gewinnen. Es ist:

$$\dot{r}^2 + r^2\dot{\psi}^2 = \frac{2}{m}(-eAr^{2/3} + C_1), \tag{34}$$

$$\left(\frac{dr}{d\psi}\right)^2\frac{C_2^2}{r^4} + \frac{C_2^2}{r^2} = \frac{2}{m}(-eAr^{2/3} + C_1). \tag{35}$$

$$\frac{dr}{d\psi} = \sqrt{\frac{2C_1}{mC_2^2}\cdot r^4 - r^2 - \frac{2eA}{mC_2^2}\cdot r^{14/3}}. \tag{36}$$

$$\frac{dr}{d\psi} \approx r\sqrt{\frac{2}{mC_2^2}(C_1 - eA)r^2 - 1}. \tag{37}$$ [1])

$$\frac{dr}{d\psi} = r\sqrt{br^2 - 1}$$

mit

$$b = \frac{2}{mC_2^2}(C_1 - eA)$$

$$\int\frac{dr}{r\sqrt{br^2-1}} = \psi + C_3. \tag{38}$$

Dieses Integral ergibt für r folgenden Wert:

$$r = \frac{1}{\sqrt{b}\cos(\psi + C_3)}. \tag{39}$$

[1]) Daß diese Vernachlässigung erlaubt ist, geht aus Fig. 2 und 3 hervor.

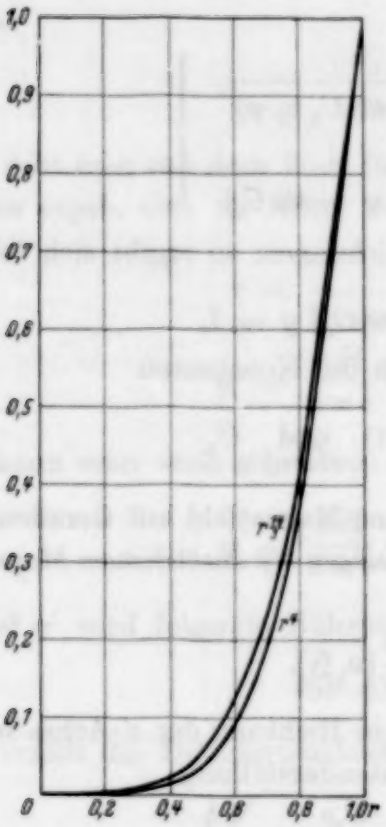


Fig. 2.

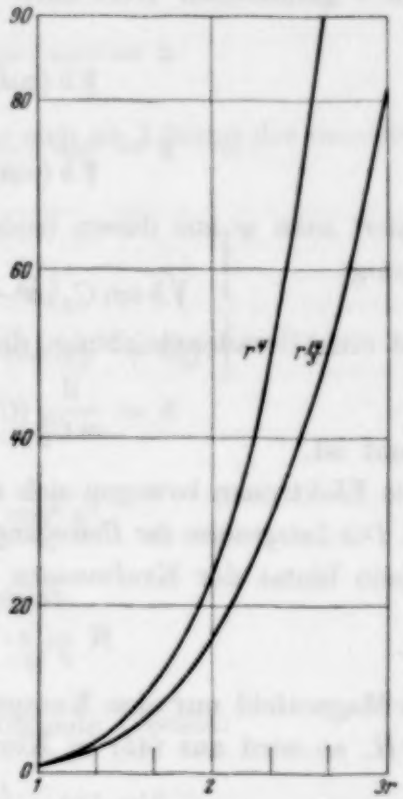


Fig. 3.

Andererseits läßt sich sofort aus

$$r^2 = \frac{1 + \operatorname{tg}^2(\varphi + C_3)}{b},$$

$$r^2\,\dot{\varphi} = C_2$$

folgende Differentialgleichung für φ gewinnen:

$$\frac{\dot{\varphi}}{\cos^2(\varphi + C_3)} = bC_2. \tag{40}$$

Das Integral dieser Gleichung lautet:

$$\operatorname{tg}(\varphi + C_3) = bC_2 \cdot t + C_4. \tag{41}$$

Festsetzung:

$$C_4 = 0,$$

$$\operatorname{tg}(\varphi + C_3) = bC_2 \cdot t. \tag{42}$$

Um die Bahnen des Elektrons in kartesischen Koordinaten zu bekommen, setzt man in

$$x = r\cos\varphi,\ y = r\sin\varphi$$

den für r gefundenen Wert ein:

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{1}{\sqrt{b}\,(\cos C_3 - \sin C_3 \operatorname{tg}\psi)}, \\ y &= \frac{1}{\sqrt{b}\,(\cos C_3 \operatorname{ctg}\psi - \sin C_3)}. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Eliminiert man ψ aus diesen beiden Gleichungen, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$\sqrt{b}\sin C_3 \cdot x - \sqrt{b}\cos C_3 \cdot y = 1. \tag{44}$$

Das ist eine Geradengleichung, die durch die Konstanten

$$b = \frac{2}{m C_2^2}(C_1 - eA) \quad \text{und} \quad C_3$$

bestimmt ist.

Die Elektronen bewegen sich also ohne Magnetfeld auf Geraden.

4. Die Integration der Bewegungsgleichungen mit zusätzlichem Magnetfeld. Allgemein lautet der Kraftansatz

$$\mathfrak{R} = e \cdot \mathfrak{E} + \frac{e}{c}[\mathfrak{v}, \mathfrak{H}], \tag{45}$$

da das Magnetfeld nur eine Komponente in Richtung der z'-Achse besitzt, $H_{z'} = H$, so wird aus (45) in Komponentendarstellung

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x}' &= -\frac{\frac{4}{3}eAx'}{r^{1/3}} + \frac{e}{c}H\cdot\dot{y}', \\ m\ddot{y}' &= -\frac{\frac{4}{3}eAy'}{r^{1/3}} - \frac{e}{c}H\cdot\dot{x}', \\ m\ddot{z}' &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Zwei Integrale, der Energiesatz und der Flächensatz, die sofort in Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} x' &= r\cos\psi', \\ y' &= r\sin\psi' \end{aligned}$$

angeschrieben werden, lauten:

$$\frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\psi}'^2) = -\frac{4}{3}eAr^{2/3} + C_1, \tag{47}$$

$$mr^2\dot{\psi}' = \frac{eH}{2c}r^2 + C_2'. \tag{48}$$

Die Differentialgleichung (48) wird nun benutzt, um die Lösung des gestörten Problems zu gewinnen.

$$\dot{\psi}' = \frac{eH}{2mc} + \frac{C_2'}{mr^2}, \tag{49}$$

$$\dot{\psi}' = \frac{eH}{2mc} + \frac{C_2}{r^2}, \tag{50}$$

dabei ist

$$\frac{C_2'}{m} = C_2.$$

In (50) geht man mit dem Wert für r, der sich als Lösung des ungestörten Problems ergab, ein. Er lautet nach (39)

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{1}{\sqrt{b}\cos(\psi' + C_3)}, \\ \dot{\psi}' &= \frac{eH}{2mc} + C_2 b \cos^2(\psi' + C_3). \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

Dafür kann man auch schreiben:

$$\dot{\psi}' = \frac{eH}{2mc} + bC_2 \cos^2 \psi'. \tag{52}$$

Für $\cos^2 \psi'$ wird folgende Näherung benutzt:

$$\cos^2 \psi' \approx 1 - \psi'^2. \tag{53}$$

Damit erhält die Differentialgleichung folgende Gestalt:

$$\frac{d\psi'}{dt} = \frac{eH}{2mc} + bC_2 - bC_2 \psi'^2, \tag{54}$$

$$\frac{d\psi'}{\left(\frac{eH}{2mc} + bC_2\right) - bC_2 \psi'^2} = dt.$$

Führt man

$$\left.\begin{aligned} \frac{eH}{2mc} + bC_2 &= M, \\ bC_2 &= N \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

ein, so wird

$$\sqrt{\frac{N}{M}}\psi' = \operatorname{tg}(-\sqrt{M \cdot N} \cdot t), \tag{56}$$

wobei eine zusätzliche Konstante schon Null gesetzt ist. Entwickelt man den tg und bricht nach dem ersten Gliede ab, so ergibt sich:

$$\psi' = -M \cdot t, \tag{57}$$

$$\psi' = \frac{eH}{2mc} t + bC_2 \cdot t. \tag{58}$$

$$\psi' = \psi + \frac{eH}{2mc} \cdot t. \tag{58'}$$

Damit wird

$$\left.\begin{aligned} x' &= r\cos\psi' = r\cos\left(\frac{eH}{2mc}t + bC_2\cdot t\right), \\ y' &= r\sin\psi' = r\sin\left(\frac{eH}{2mc}\cdot t + bC_2\cdot t\right), \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

$$x' = r\cos\left(\frac{eH}{2mc}\cdot t\right)\cos(bC_2 t) - r\sin\left(\frac{eH}{2mc}t\right)\sin(bC_2 t),$$

$$y' = r\sin\left(\frac{eH}{2mc}\cdot t\right)\cos(bC_2 t) + r\cos\left(\frac{eH}{2mc}t\right)\sin(bC_2 t),$$

$$\left.\begin{aligned} x' &= x\cos\left(\frac{eH}{2mc}t\right) - y\sin\left(\frac{eH}{2mc}t\right), \\ y' &= x\sin\left(\frac{eH}{2mc}t\right) + y\cos\left(\frac{eH}{2mc}t\right). \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Denn es ist

$$\left.\begin{aligned} x &= r\cos(bC_2 t) = r\cos\psi, \\ y &= r\sin(bC_2 t) = r\sin\psi \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

die Lösung des ungestörten Problems. Die Lösung des gestörten Problems unterscheidet sich also nur so von der des ungestörten, daß das neue System eine Rotation mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\omega_L = \frac{eH}{2mc} \tag{62}$$

ausführt gegen das alte System.

5. Beweis, daß $\zeta' = \zeta(t)\cdot e^{i\omega_L\cdot t}$ ist. Es war

$$\zeta = x + iy.$$
$$\zeta' = x' + iy'.$$

Bildet man

$$\begin{aligned} x' + iy' &= x\cdot e^{i\omega_L\cdot t} + y(-\sin\omega_L\cdot t + i\cos\omega_L\cdot t), \\ &= xe^{i\omega_L\cdot t} + iy(\cos\omega_L\cdot t + i\sin\omega_L\cdot t), \\ &= (x+iy)\,e^{i\omega_L\cdot t} = \zeta\cdot e^{i\omega_L\cdot t}. \end{aligned}$$

Also ist

$$\underline{\zeta' = \zeta(t)\cdot e^{i\omega_L\cdot t}.}$$

Über die Kerntheorie.

Von **Kugao Nakabayasi** in Sendai.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1935.)

Die Massendefekte und die Kernradien werden nach statistischer Methode berechnet, indem wir annehmen, daß sowohl die Austauschkräfte zwischen Neutronen und Protonen vom Typus Majoranas als auch die Coulombschen Abstoßungskräfte zwischen Protonen existieren und die Dichte des Kernteilchens in erster Näherung konstant sei. Die Resultate werden mit der Erfahrung verglichen, und eine Verbesserung der Formel der Bindungsenergie wird ausgeführt, um dabei noch vorhandene Abweichung der theoretischen Kriterien des Kernzerfalls von den empirischen Ergebnissen zu beseitigen.

§ 1. Einleitung. Seit der Entdeckung des Neutrons spielt dies mit dem Proton die wichtigste Rolle bei der Konstruktion des Atomkerns. Durch zahlreiche experimentelle Tatsachen bekommen wir einige allgemeine Kenntnisse über die Kernstruktur: 1. der Massendefekt des Kerns ist der Massenzahl n, d. h. der Gesamtzahl der im Atomkern enthaltenen Neutronen und Protonen beinahe proportional; 2. der Kernradius verhält sich wie die Kubikwurzel der Massenzahl und die beiden elementaren Teilchen, Neutronen und Protonen verteilen sich mit einer nahezu von der Kernmasse unabhängigen Dichte. Wenn man nach Heisenberg[1]) eine Resonanzkraft zwischen einem Neutron und einem Proton und eine solche zwischen zwei Neutronen annimmt, die ähnliche Eigenschaften wie bei der makroskopischen Materie haben, und dazu noch die Coulombschen Abstoßungskräfte zwischen Protonen in Betracht zieht, so liegt es nahe, sie qualitativ erklären zu können.

Es gibt aber noch eine andere Tatsache, daß der durch $n/4$ dividierte Massendefekt des Atomkerns für alle existierenden Elemente nahezu konstant und dem Massendefekt des Heliumkerns ungefähr gleich ist. Majorana[2]) hat soeben gezeigt, daß zwei Neutronen und zwei Protonen den Grundzustand des α-Teilchens voll abschließen können und dadurch im α-Teilchen der Massendefekt seine Absättigung erreichen wird, indem er als die einzige Kraft die folgende Austauschkraft zwischen dem Neutron und dem Proton annimmt:

$$(Q'\,q'\,|J|\,Q''\,q'') = -\,\delta(q'-Q'')\,\delta(q''-Q')\,J(r), \qquad (1)$$

wobei $r = |q'-Q'|$ ist und Q und q die Schwerpunktskoordinaten des Neutrons bzw. des Protons mit Ausschluß des Spins sind. Mit Benutzung

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932; **78**, 156, 1932; **80**, 587, 1933. — [2]) E. Majorana, ebenda **82**, 137, 1933.

dieses Wechselwirkungsgesetzes gelang es ihm ferner, die oben hervorgehobenen Proportionalitätsregeln schätzungsweise wiederzugeben. Bethe und Peierls[1]) haben noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Heisenbergsche Resonanzkraft schon beim H^2-Kern die Absättigung hervorruft, da in (1) q und Q die Spinkoordinaten mit einschließen müssen, was aber der Erfahrung nicht entspricht.

Im folgenden wollen wir nach Majorana die Austauschkraft (1) annehmen und die Massendefekte und die Kernradien ausrechnen, indem wir die statistische Methode auf das System der elementaren Teilchen im Atomkern anwenden. Wir nehmen aber auch Rücksicht auf die Coulombsche Abstoßung zwischen den Protonen, die Majorana vernachlässigte, weil sie für schwere Kerne doch ziemlich wesentlich sein würde. Um diesem Verhältnis Rechnung zu tragen, müssen wir annehmen, daß die Teilchendichte nicht für die sämtlichen, sondern in erster Näherung nur für den einzelnen Atomkern konstant ist, so daß eine Abweichung von der einfachen Proportionalitätsregel auftreten wird. Die gegenseitigen Kräfte zwischen Neutronen wurden hier vernachlässigt.

§ 2. Das Verhalten der Funktion $J(r)$. Aus dem Massendefekt des H^2-Kerns und dessen Verhältnis zu dem des Heliumkerns erhalten wir einen Hinweis auf das Verhalten der Funktion $J(r)$.

Wir wollen als die Masse des Neutrons die des Wasserstoffatoms nehmen, damit diese hinreichend nahe an dem experimentellen Wert 1,0080 liegt, den kürzlich Chadwick und Goldhaber[2]) aus dem Kernphotoeffekt des H^2-Kerns erhielten. Dann werden die Massendefekte des H^2- und des Heliumkerns 0,0020 bzw. 0,0290 Masseneinheiten, welch letztere etwa14mal größer als die erstere ist.

Die Schrödingersche Gleichung des H^2-Kerns ist für den Grundzustand mit Anwendung der einfachen Variationsmethode näherungsweise leicht zu lösen, wenn man dabei die Funktion $J(r)$ folgendermaßen in zwei Formen annimmt:

$$J(r) = b e^{-\frac{r}{a}} \tag{2}$$

oder

$$J(r) = d \frac{a}{r} e^{-\frac{r}{a}}. \tag{3}$$

Wir erhalten daraus vermöge des obigen experimentellen Wertes der Bindungsenergie die Abhängigkeit zwischen den Konstanten a und b,

[1]) H. Bethe u. R. Peierls, Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 146, 1935. — [2]) J. Chadwick u. M. Goldhaber, Nature **134**, 237, 1934. Die neuen Werte der Atomgewichte des H^2- und Heliumatoms von Aston (Nature **135**, 541, 1935) oder Bethe (Phys. Rev. **47**, 633, 1935) ändern unsere Überlegung nicht wesentlich.

oder a und d. Wigner[1]) erklärte den ausgezeichneten Unterschied zwischen den Massendefekten des H^2- und des Heliumkerns, indem er dabei nur das Wechselwirkungsgesetz (2) anwendete, das aber nicht den Austauschcharakter hat. Die potentielle und die kinetische Energie (P bzw. $2T$, sozusagen) heben sich nämlich beim H^2-Kern gegeneinander beinahe auf, aber beim Heliumkern übertrifft die erstere die letztere bei weitem, weil die Energien etwa $4P$ bzw. $4T$ betragen.

Von diesem Standpunkt aus bekommen wir nach einer Rechnung als grobe Werte von b, a und des mittleren Abstandes β zwischen dem Neutron und dem Proton im H^2-Kern:

$$b = 96 \cdot 10^{-6}\,\text{erg}, \quad a = 1{,}4 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}, \quad \beta = 2{,}1 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}, \tag{2a}$$

entsprechend mit Benutzung der Funktion (3):

$$d = 40 \cdot 10^{-6}\,\text{erg}, \quad a = 2{,}0 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}, \quad \beta = 2{,}1 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}. \tag{3a}$$

Der erste Wert von a stimmt mit dem Neutronenradius $1{,}31 \cdot 10^{-13}$ cm gut überein, den Rabi[2]) aus dem experimentellen Wirkungsquerschnitt bei der elastischen Neutronenstreuung gegen verschiedene Elemente wellenmechanisch berechnete. Es ist noch bemerkenswert, daß der Wert von β ungefähr der mittleren minimalen Entfernung zwischen den Kernteilchen bei radioaktiven Elementen gleich ist, die sich aus den von der Zerfallskonstante der α-Aktivität zu erwartenden Kernradien ergibt.

§ 3. Theoretische Ableitung der Bindungsenergie und des Kernradius. Bestehe der in Betracht kommende Atomkern aus n_1 Neutronen und n_2 Protonen; seine Massenzahl ist dann $n = n_1 + n_2$. Wenn n_1 und n_2 groß sind, so haben wir es mit einem Kerngas zu tun, in dem die Neutronen- und die Protonengruppe jede für sich der Fermi-Statistik gehorcht; für unser System ist dann die Thomas-Fermische statistische Behandlung anwendbar. Nach der Schreibweise von Majorana (l. c.) haben wir nun als die Gesamtenergie des Kerns

$$E = T + A + C, \tag{4}$$

$$T = \frac{1}{2M} \int \frac{\varrho_N(p\,q) + \varrho_P(p\,q)}{h^3}\, p^2\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}q, \tag{5}$$

$$A = -\frac{1}{h^6} \int \varrho_N(p\,q)\, \varrho_P(p'\,q)\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}p'\, \mathrm{d}q \int J(|v|)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(p-p',\,v)}\, \mathrm{d}v, \tag{6}$$

$$C = \frac{e^2}{2} \int \frac{\varrho_P(p\,q)\, \varrho_P(p'\,q')}{h^3}\, \frac{1}{|q-q'|}\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}q\, \mathrm{d}p'\, \mathrm{d}q', \tag{7}$$

[1]) E. Wigner, Phys. Rev. **43**, 252, 1933. — [2]) I. I. Rabi, ebenda **43**, 838, 1933.

wobei $\varrho_N(pq)$ und $\varrho_P(pq)$ die Dichtefunktionen im Phasenraum der Neutronen bzw. der Protonen und T die kinetische, A die Austausch- und C die Coulombsche Abstoßungsenergie bedeuten. Als M können wir den mittleren Wert der Neutronen- und der Protonenmasse in ganz guter Näherung nehmen. Wir unterscheiden hier und im folgenden die sämtlichen Größen, die sich auf Neutronen und Protonen beziehen, mit den unteren Suffixen N bzw. P voneinander.

Im Falle des tiefsten Energieniveaus des Atomkerns dürfen wir annehmen, daß das Kerngas sich in einem stark entarteten Zustand befinde, d. h. in der Nähe eines Punktes q die Zustände kleiner Energie voll besetzt seien. Wir haben daher für die maximalen Werte der Impulse $P_N(q)$ und $P_P(q)$ folgende Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \varrho_N(pq) &= 2 \quad \text{für} \quad p < P_N(q) \\ &= 0 \quad \text{„} \quad p > P_N(q), \\ \varrho_P(pq) &= 2 \quad \text{für} \quad p < P_P(q) \\ &= 0 \quad \text{„} \quad p > P_P(q). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Daraus lassen sich die Dichtefunktionen $\varrho_N(q)$ und $\varrho_P(q)$ im Koordinatenraum als die Funktionen von $P_N(q)$ bzw. $P_P(q)$ folgendermaßen ausdrücken:

$$\varrho_N(q) = \frac{8\pi}{3}\frac{1}{h^3}P_N^3(q), \quad \varrho_P(q) = \frac{8\pi}{3}\frac{1}{h^3}P_P^3(q). \tag{9}$$

Wir nehmen noch der Einfachheit halber an, daß in erster Näherung die Dichteverteilung der Teilchen überall im Atomkern gleichmäßig sei. Dann werden $P_N(q)$ und $P_P(q)$ wegen (9) örtlich konstant und nach Einführung des effektiven Kernradius r_0 bekommen wir als die Dichte sowohl der Neutronen als auch der Protonen:

$$\varrho_N = \frac{3}{4\pi}\frac{n_1}{r_0^3}, \qquad \varrho_P = \frac{3}{4\pi}\frac{n_2}{r_0^3}. \tag{10}$$

Anstatt des Kernradius führen wir hier eine Größe β ein, die durch

$$\frac{1}{\beta^3}\cdot\frac{4\pi}{3}r_0^3 = n \tag{11}$$

definiert wird, dann bedeutet β die mittlere minimale Entfernung zwischen den Teilchen im Atomkern, die etwa beim Kristall der Gitterkonstante entspricht. Setzen wir ferner:

$$y = (3\pi^2)^{1/3}n^{-1/3}x, \quad x = \frac{a}{\beta}, \tag{12}$$

so bekommen wir

$$T = \frac{3}{40\,\pi^2}\,\frac{h^2}{M}\,(n_1^{5/3} + n_2^{5/3})\,\frac{y^2}{a^2}\,, \tag{13}$$

$$C = \frac{3}{5}\left(\frac{4}{9\,\pi}\right)^{1/3} e^2\,n_2^2\,\frac{y}{a}\,, \tag{14}$$

und entsprechend, je nachdem (2) oder (3) gilt:

$$\left.\begin{aligned} A &= -\,b\,\frac{G(y)}{2\,\pi\,y^3}\,,\\ G(y) &= -\,(1+3\,\gamma^2\,y^2)\,\{\log(1+\alpha^2\,y^2) - \log(1+\beta^2\,y^2)\}\\ &\quad + 4\,n\,y^3\,\mathrm{arc\,tg}\,\alpha\,y - 4\,(n_1-n_2)\,y^3\,\mathrm{arc\,tg}\,\beta\,y + 4\,(n_1\,n_2)^{1/3}\,y^2, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$$\left.\begin{aligned} A &= -\,d\,\frac{F(y)}{2\,\pi\,y^3}\,,\\ F(y) &= \tfrac{1}{4}\,(1+6\,\gamma^2\,y^2 - 3\,\delta^4\,y^4)\,\{\log(1+\alpha^2\,y^2) - \log(1+\beta^2\,y^2)\}\\ &\quad - 4\,n\,y^3\,\mathrm{arc\,tg}\,\alpha\,y + 4\,(n_1-n_2)\,y^3\,\mathrm{arc\,tg}\,\beta\,y - (n_1\,n_2)^{1/3}\,y^3\\ &\quad + 3\,(n_1\,n_2)^{1/3}\,\gamma^2\,y^4, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

wobei sind[1]).

$$\alpha, \beta = n_1^{1/3} \pm n_2^{1/3}, \quad \gamma^2, \delta^2 = n_1^{2/3} \pm n_2^{2/3}$$

In jedem Falle haben wir noch die Bedingung, daß die Gesamtenergie E des Systems für den Parameter y minimal werden muß. Daraus können wir nach (10), (11) und (12) den Kernradius und die Teilchendichte eindeutig bestimmen, wenn die Konstante b oder d und a bekannt sind. Im folgenden wollen wir uns nur auf den Fall der Austauschkraft (2) beschränken und die Ausrechnung des anderen Falles und den Vergleich der beiden Fälle an anderer Stelle ausführen.

§ 4. Numerische Ausrechnung. Wir wollen nun die oben hergeleiteten Formeln umformen, damit sie für numerische Berechnung bequemer werden. Die Glieder von (15), die β und δ enthalten, sind offenbar viel kleiner als die übrigen, also wird näherungsweise

$$\begin{aligned} G(y) = &-(1+3\,\gamma^2\,y^2)\log(1+\alpha^2\,y^2) + 4\,n\,y^3\,\mathrm{arc\,tg}\,\alpha\,y\\ &+ 4\,(n_1\,n_2)^{1/3}\,y^2 + (1-\gamma^2\,y^2 - 4\,(n_1\,n_2)^{1/3}\,y^2)\,\beta^2\,y^2. \end{aligned} \tag{17}$$

Aus der Bedingung $\partial E/\partial y = 0$ und (4), (13), (15) und (17) ergeben sich ferner:

$$\frac{3}{20\,\pi^2}\,\frac{h^2}{M}\,(n_1^{5/3} + n_2^{5/3})\,\frac{1}{a^2}\,y - \frac{b}{2\,\pi}\,\Phi(y) + \frac{3}{5}\left(\frac{4}{9\,\pi}\right)^{1/3} e^2\,n_2^2\,\frac{1}{a} = 0, \tag{18}$$

$$E = \frac{b}{2\,\pi}\,\Psi(y) + \frac{3}{10}\left(\frac{4}{9\,\pi}\right)^{1/3} e^2\,n_2^2\,\frac{y}{a}\,, \tag{19}$$

[1]) Das Symbol β ist hier von solchen in § 2 und (11) zu unterscheiden.

wo

$$\left.\begin{aligned}\Phi(y) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\frac{G(y)}{y^3}\\ &= \frac{1}{y^4}\{3(1+\gamma^2 y^2)\log(1+\alpha^2 y^2) - 2\gamma^2 y^3 - 8(n_1 n_2)^{1/3} y^2\\ &\qquad - (1+\gamma^2 y^2 + 4(n_1 n_2)^{1/3} y^2)\beta^2 y^2\},\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

$$\left.\begin{aligned}\Psi(y) &= \frac{1}{y^3}\left\{y\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}G(y) - 5G(y)\right\}\\ &= \frac{1}{y^3}\{(5+9\gamma^2 y^2)\log(1+\alpha^2 y^2) - 2\gamma^2 y^2 - 8n y^3 \operatorname{arc\,tg}\alpha y\\ &\quad - 16(n_1 n_2)^{1/3} y^2 + (-3+\gamma^2 y^2 + 4(n_1 n_2)^{1/3} y^2)\beta^2 y^2\}.\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Da die Größe x nach § 2 etwa 0,6 beträgt, so können wir annäherungsweise für alle vorkommenden Atomkerne

$$\Phi(y) = 1{,}297\, n^{4/3} - 0{,}2447\, n^{5/3} y, \tag{22}$$

$$\Psi(y) = 1{,}339\, n - 1{,}297\, n^{4/3} y, \qquad \text{für} \quad 0{,}40 \leqq x \leqq 0{,}80, \tag{23}$$

setzen, bis auf die sehr leichten Elemente, für welche unsere statistische Methode natürlich nicht mehr brauchbar ist. Die Unveränderlichkeit der Werte von $n^{-4/3}\Phi(y)$ und $n^{-1}\Psi(y)$ für verschiedene Elemente ist für die beliebigen Werte von x derart, daß z. B. beim O^{16} und Tl^{205} die Abweichung am meisten nicht mehr als 4% beträgt. Diese Unveränderlichkeit der numerischen Werte der Funktionen für fast sämtliche Elemente trotz der sehr komplizierten Beschaffenheit von (20) und (21) ist darauf zurückzuführen, daß der Massendefekt beim Heliumkern schon die Absättigung erreicht und folglich der des allgemeinen Kerns ungefähr $n/4$mal so groß wird.

Nehmen wir als den Wirkungsradius a den Rabischen Wert des Neutronenradius an, dann werden die Gleichungen (18) und (19)

$$0{,}01542\cdot(n_1^{5/3} + n_2^{5/3})\, y - b'\,(0{,}08751\, n^{4/3} - 0{,}01651\, n^{5/3} y) + 0{,}000366\, n_2^2 = 0, \tag{24}$$

$$E = -b'\,(-0{,}04517\, n + 0{,}04376\, n^{4/3} y) + 0{,}000183\, n_2^2 y \tag{25}$$

in Masseneinheiten. Hier ist $b' = \dfrac{b}{2\pi}10^4$. Statt des Faktors $(n_1^{5/3} + n_2^{5/3})$ von (24) können wir einfach $0{,}637\, n$ ansetzen, was auch für alle Atomkerne mit einem Fehler von nicht mehr als 1% gültig ist, und finden

$$y = \frac{5{,}300\, n^{-1/3} b' - 0{,}0222\, n_2^2\, n^{-5/3}}{b' + 0{,}5948}. \tag{26}$$

Setzen wir (26) in (25) ein, so bekommen wir aus der dadurch erhaltenen Gleichung zweiter Ordnung leicht den Wert von b', wenn der Massendefekt E bekannt ist. Aus den experimentellen Daten einiger, willkürlich ausgewählter Elemente, z. B. O^{16}, Kr^{86} und Tl^{205} ergeben sich $b' = 0{,}2883$, 0,3127 bzw. 0,3160 und als der Mittelwert $b' = 0{,}3057$ oder $b = 192 \cdot 10^{-6}$ erg, und dann

$$y = 1{,}799\, n^{-1/3} - 0{,}0247\, n_2^2\, n^{-5/3}. \tag{27}$$

Wenn n_2 nicht groß ist, haben wir aus (12) und (27) $\beta = 2{,}25 \cdot 10^{-13}$ cm. Dieser Wert von β stimmt mit dem in § 2 vermuteten gut überein; damit findet die Darstellung von (22) und (23) ihre Berechtigung. Von (11) und (27) aus erhalten wir als den Kernradius:

$$r_0 = 1{,}397\, n^{1/3} (1 + 0{,}0137\, n_2^2\, n^{-4/3}) \cdot 10^{-13} \text{ cm}. \tag{28}$$

Dies bedeutet, daß das Kernvolumen, wie wir es in § 1 behaupteten, wirklich ungefähr proportional n ist und die Abweichung von dieser einfachen Proportionalität bei schwereren Atomkernen überhaupt auf die Kernausdehnung durch die zunehmende Coulombsche Abstoßung zwischen Protonen zurückzuführen ist.

Als die Bindungsenergie des Kerns ergibt sich aus (25) und (27):

$$E = -0{,}01026\, n + 0{,}000659\, n_2^2\, n^{-1/3} - 0{,}00000452\, n_2^4\, n^{-5/3}, \tag{29}$$

die von dem Ausdruck Heisenbergs[1]) merklich abweicht. Das erste Glied ist die Summe der kinetischen und der Austauschenergie, deren einzelne Ausrechnung aus (13) und (15) etwa $0{,}234 \cdot 10^{-4}\, n$ bzw. $-0{,}207\, nb$ erg liefert. Das zweite Glied bedeutet die Coulombsche Abstoßung und das dritte zeigt, daß deren Beitrag wegen der Vergrößerung des Kernradius einigermaßen abnimmt, wie es aus (28) ersichtlich ist. Die Abnahme der kinetischen und der Austauschenergie kompensieren sich, wegen der Bedingung $\partial E/\partial y = 0$, gegenseitig beinahe bis zu höherer Ordnung.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung. Im folgenden vergleichen wir die oben erhaltenen Resultate mit der Erfahrung.

In Fig. 1 sind die theoretischen, aus (29) gefundenen Werte der Massendefekte für die verschiedenen Elemente mit den experimentellen von Aston[2]) in bezug auf n eingetragen, indem man dabei die Neutronenmasse als solche wie in § 2 annimmt. Wie aus der Figur zu ersehen, stimmt der Verlauf der theoretischen Massendefektskurve mit der experimentellen im allgemeinen gut überein. Aber durch eine eingehende Nachprüfung findet

[1]) G. Gamow, Phys. ZS. **35**, 533, 1934. — [2]) F. W. Aston, Mass Spectra and Isotopes, 1933.

man, daß die Abhängigkeit der Massendefekte von Isotopenserien sich der Erfahrung nicht gut anpaßt, wie aus der kleinen Nebenfigur von Fig. 1

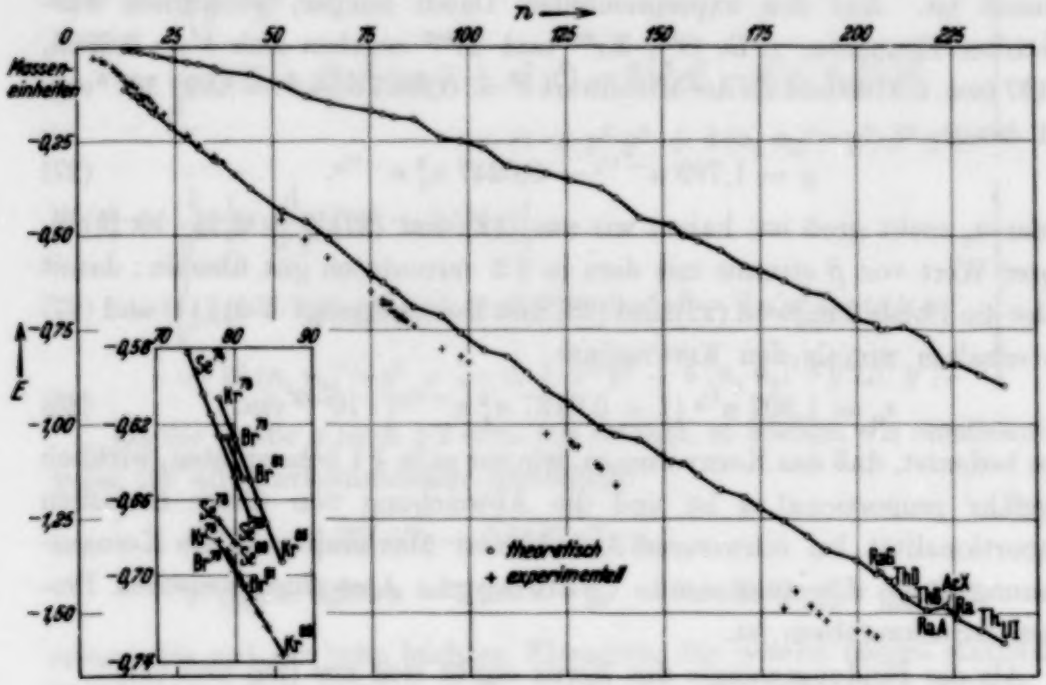


Fig. 1. Die Massendefektskurven.

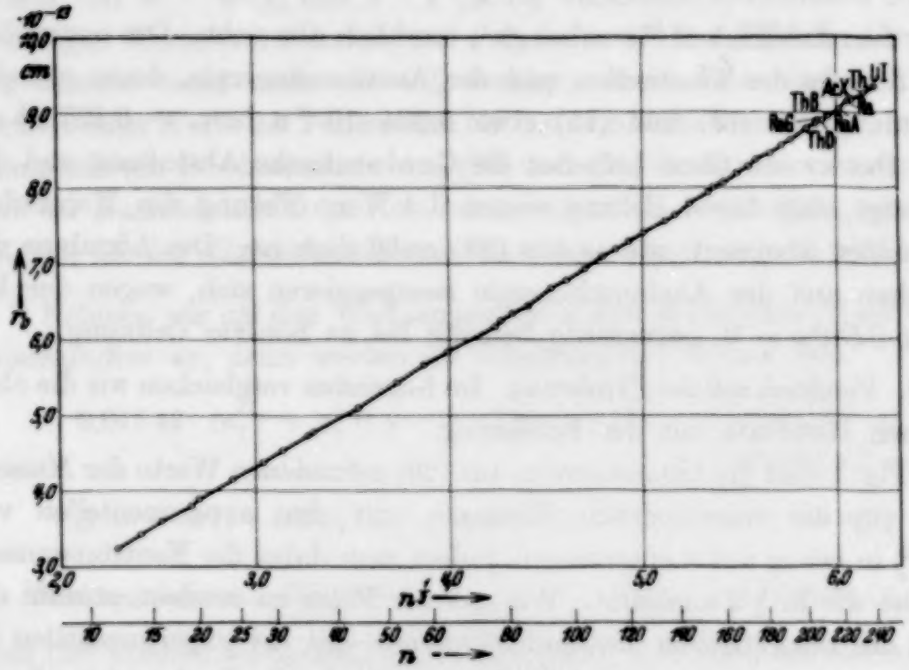


Fig. 2. Die Kernradien.

zu ersehen ist. Diese Diskrepanz möge auf das Kriterium gegen den Kernzerfall einwirken, worauf wir noch später näher eingehen wollen.

Die obere Kurve von Fig. 1 zeigt die Coulombschen Abstoßungsenergien; und infolgedessen sind ihre Beträge bei schwereren Atomkernen merklich groß und zwar größer als die Hälfte der Gesamtbindungsenergien der Kerne.

Die nach (28) berechneten Kernradien sind in der Fig. 2 eingetragen. Wie die folgende Tabelle zeigt, stehen diese mit denen von Solomon[1]) gut im Einklang. Die Abweichung bei leichteren Elementen rührt größtenteils von der unrichtigen Definition des Kernradius von Solomon her. Die in den Klammern stehenden, kürzlich von Pollard[2]) gegebenen Werte stimmen mit unseren außerordentlich gut überein, und zwar ist die Deutung des Pollardschen Radius mit (11) definitionsgemäß äquivalent.

Element	Kernradius 10^{-13} cm		Element	Kernradius 10^{-13} cm	
	nach (28)	nach Solomon		nach (28)	nach Solomon
Li	2,67	1,0 (2,6)	Ra C''	8,92	10,3
Be	2,92	1,8 (2,9)	Ra D	8,93	9,5
B	3,13	2,6 (3,1)	Ra G	8,89	8,8
C	3,26	3,2 (3,4)	Ac X	9,15	9,2
N	3,44	3,4 (3,5)	Ac Em	9,08	9,5
F	3,81	4,3 —	Ac A	9,01	9,1
Mg	4,14	— (4,0)	Ac B	8,93	9,4
Al	4,31	5,1 (4,0)	Ac C''	8,88	7,8
UX_1	9,28	10,7	Th X	9,15	9,9
Io	9,24	10,8	Th Em	9,08	9,7
Ra	9,17	10,5	Th A	9,02	9,7
Ra Em	9,11	9,8	Th B	8,95	9,5
Ra A	9,04	9,8	Th C''	8,89	7,7
Ra B	8,97	9,6			

§ 6. Schlußbemerkung. Wir haben noch etwas über die Gültigkeit der oben eingeführten Annahme und die Genauigkeit der verwendeten Methode zu bemerken.

Wenn wir, wie oben, auf das Kerngas die nichtrelativistische Quantenstatistik anwenden, so bekommen wir als die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens innerhalb des Atomkerns nach (13) und (27) den angenäherten Wert $c/2$. Da aber die relativistische Korrektur nach einer rohen Abschätzung nur von der Größenordnung von 3% ist, so ist unsere nichtrelativistische Berechnung annäherungsweise zulässig. Wir nahmen ferner hier an, daß die Teilchendichte im Kern konstant sei, im Gegensatz zu Majorana, der schon bemerkt hatte[3]), daß die Teilchendichte für schwerere Kerne nicht konstant sein kann, sondern mit der Entfernung vom Kern-

[1]) A. K. Solomon, Phys. Rev. **47**, 249, 1935. Dabei entnimmt er jedoch die unkorrigierten Werte der Potentialschwellen von Pollard; siehe auch unten. — [2]) E. Pollard, Phys. Rev. **47**, 611, 1935. — [3]) E. Majorana, l. c.

zentrum aus abnehmen muß. Die Polarisationseffekte zwischen Neutronen und Protonen sind noch in vollkommenerer Weise zu berücksichtigen, was uns zu einer weiteren Modifikation der Behandlung zwingen würde.

Damit unsere Formel (29) der Bindungsenergie, in der nur die Coulombsche Abstoßungskraft für die Zerfallsprozesse eine wichtige Rolle spielt, sich den empirischen Kriterien gegen den Kernzerfall, insbesondere gegen den Positronen- oder den Elektronenzerfall noch besser anpassen kann, schreiben wir die Funktionen $\Phi(y)$ und $\Psi(y)$ in der Weise um, daß sie n_1 und n_2 nicht in der Form $n_1 + n_2$, sondern einzeln enthalten. Als solche bekommen wir mit einem Fehler kleiner als 2%:

$$\Phi(y) = 1{,}319\, n^{4/3} - 0{,}2411\, n^{5/3}\, y - 4{,}15\, \beta^2\, n^{2/3}, \tag{30}$$

$$\Psi(y) = 1{,}315\, n - 1{,}299\, n^{4/3}\, y - (3{,}63\, n^{1/3} - 4{,}85\, n^{2/3}\, y)\, \beta^2. \tag{31}$$

Dann ergeben sich nach einer ähnlichen numerischen Rechnung wie in § 4:

$$r_0 = 1{,}364\, n^{1/3}\,(1 + 0{,}0134\, n_2^2\, n^{-4/3} + 3{,}15\, \beta^2\, n^{-2/3}), \tag{32}$$

$$E = -0{,}01117\, n + 0{,}000669\, n_2^2\, n^{-1/3} - 0{,}00000452\, n_2^4\, n^{-5/3} + (0{,}133\, n^{1/3} - 0{,}00230\, n_2^2\, n^{-1} - 0{,}292\, \beta^2\, n^{-1/3})\, \beta^2 \tag{33}$$

und $b = 193 \cdot 10^{-6}$ erg, worauf wir aber hier nicht näher eingehen wollen.

Sendai, Physikalisches Institut der Tôhoku-Kaiserlichen Universität, Juni 1935.

Untersuchungen zum Raman-Effekt organischer Moleküle.

(Das Schwingungsspektrum von Acrylsäurenitril und Äthylenoxyd).

Von **B. Timm** und **R. Mecke** in Heidelberg.

(Eingegangen am 2. September 1935.)

Es wurden die Raman-Spektren von Acrylsäurenitril und Äthylenoxyd untersucht und folgende Frequenzen gefunden: C_2H_3CN: 241 (2), 384 (1), 1289 (1), 1612 (2), 2238 (5), 3036 (3), 3115 (3); C_2H_4O: 807 (0), 873 (1), 1128 (1), 1268 (5), 2924 (1), 2970 (1), 3008 (4), 3047 (1).

In dieser kurzen Mitteilung können wir über die Ergebnisse unserer Messungen an den Raman-Spektren von Acrylsäurenitril und Äthylenoxyd berichten, welche wir in Ergänzung zu unserer früheren Untersuchung über das Schwingungsspektrum der Acetylene ausgeführt haben[1]).

Acrylsäurenitril, C_2H_3CN (viermal destilliert, zwei Aufnahmen ohne, zwei Aufnahmen mit Filterung). Es wurden folgende Frequenzen ermittelt: 241 (2), 384 (1), 1289 (1), 1612 (2), 2238 (5), 3036 (3), 3115 (3). Auch bei dieser Verbindung steht wieder das Problem der Viererkette mit ungesättigter Bindung zur Diskussion, welches wir bereits in der Mitteilung über die Acetylene behandelt haben. Acrylsäurenitril ist nämlich mit Vinylacetylen direkt vergleichbar, da an die Stelle der Methingruppe lediglich das isostere Stickstoffatom getreten ist; die Schwingungsspektren der beiden Substanzen müssen daher weitgehend übereinstimmen. Die Deutung der Kettenschwingungen (drei Valenz- und drei Deformationsschwingungen) ergibt sich so ohne weiteres durch Vergleich mit Vinylacetylen, Propionitril, Dicyan, Diacetylen und Butadien (Tabelle 1).

Tabelle 1. Eigenschwingungen der Viererkette.

	$\delta(a)$	δ'	$\delta(s)$	ν_{C-C}	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C\equiv X}$
C=C—C≡N	241	384	?	?	1612	2238
C=C—C≡C	219	309	538	928	1599	2098
C—C—C≡N	222	385	545	841	—	2246
N≡C—C≡N	230	?	510	860	—	2150 (*a*) 2335 (*s*)
C≡C—C≡C	231	411?	510	?	—	2085 (*a*) 2183 (*s*)
C=C—C=C	?	?	513	906	1634 (*s*)	—

[1]) ZS. f. Phys. **94**, 1, 1935. Versuchsanordnung siehe dort.

Die Frequenzen 241 und 384 sind hiernach sicher die Deformationsschwingungen der Kette, und wie aus der Tabelle 1 deutlich zu erkennen ist, ist der Einfluß des Bindungscharakters auf diese δ-Schwingungen nur sehr klein. Auffallend ist allerdings, daß wir beim Acrylsäurenitril die sonst relativ starke δ (*s*)-Frequenz ~ 500 cm^{-1} nicht gefunden haben. Die Frequenzen 1612 und 2238 sind natürlich die Valenzschwingungen der C=C- und C≡N-Bindung, während die Valenzschwingung der C–C-Bindung von etwa 900 cm^{-1}, ähnlich wie beim Diacetylen, von uns nicht beobachtet wurde.

Von den neun zu erwartenden Schwingungen der Vinylgruppe wurden neben 1289 nur zwei CH-Valenzschwingungen bei 3036 und 3115 cm^{-1} beobachtet; diese Werte sind etwas größer als beim Vinylacetylen, jedoch kleiner als beim Vinylchlorid (Tabelle 2), so daß die CN-Gruppe in ihrer Wirkung auf die CH-Bindung eine Mittelstellung zwischen der Acetylenbindung und dem Halogen einnimmt. Die Frequenz der Doppelbindung bleibt aber in allen Fällen merklich konstant (Tabelle 2). Als einzige Deformationsschwingung der Vinylgruppe wurde die Frequenz 1289 cm^{-1} gefunden, welche in Übereinstimmung mit unserer oben angeführten Untersuchung leicht als die symmetrische Deformationsschwingung der HC–CH-Konfiguration gedeutet werden kann.

Tabelle 2. Valenzschwingungen der Vinylgruppe.

Formel	ν_{CH}		$\nu_{C=C}$	Formel	ν_{CH}		$\nu_{C=C}$
$H_2C=CH-C\equiv N$	3115	3036	1612	$H_2C-CH-Cl$	3134	3036	1608
$H_2C-CH-C\equiv CH$	3098	3010	1599	$H_2C=CH_2$	3107	3019	1620

Äthylenoxyd, C_2H_4O (drei Aufnahmen ohne, zwei mit Filter), wurde nach wiederholter Destillation durch Abkühlung auf -10^0 verflüssigt und konstant auf dieser Temperatur gehalten. Die Ausmessung ergab folgende Raman-Frequenzen:

807 (0), 873 (1), 1128 (1), 1268 (5), 2924 (1), 2970 (1), 3008 (4), 3047 (1).

Die hier mitgeteilten Werte stimmen im wesentlichen mit den früher von Lespieau und Gredy angegebenen Frequenzen überein[1]). Bei diesem ebenfalls siebenatomigen Molekül handelt es sich vor allen Dingen um die Deutung der drei für den Dreierring charakteristischen Schwingungen. Zum Vergleich ist daher das von Kohlrausch und Köppl untersuchte Cyclopropan heranzuziehen[2]), ferner das Ergebnis der ultraroten Absorp-

[1]) R. Lespieau u. B. Gredy, Bull. Soc. Chim. France (4) **53**, 769, 1933. — [2]) K. W. F. Kohlrausch u. F. Köppl, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 209, 1934.

tionsmessungen am Ozon[1]), dessen Struktur immer noch nicht befriedigend geklärt ist. Beim Cyclopropan hat man nämlich wegen der vollkommenen Symmetrie nur zwei Ringfrequenzen zu erwarten, da die kleinere, antisymmetrische bekanntlich als Doppelschwingung entartet ist; sie wurden im Raman-Spektrum bei 1184 [$\nu\,(s)$] und 864 [$\nu\,(a)$] beobachtet. Beim Übergang zum Äthylenoxyd müssen somit durch Aufspaltung der entarteten Schwingung [~ 860 cm^{-1}] für den Ring drei verschiedene Frequenzen auftreten. Tatsächlich beobachteten wir die Frequenzen $\nu\,(s) = 1269$, $\nu\,(a) = 807$ und 873 (Tabelle 3a). Stellt man nun diese Werte des C_3H_6 und C_2H_4O den beiden in der ultraroten Absorption als sicher erkannten Grundschwingungen des Ozons gegenüber (710 und 1037 cm^{-1}), so fällt die bei einer prinzipiell verschiedenen Ozonstruktur nur sehr schwer zu erklärende Übereinstimmung der Werte sofort auf.

Tabelle 3. Eigenschwingungen von Äthylenoxyd.

a) Ringfrequenzen des Dreierringes.

	$\nu\,(a)$	$\nu\,(s)$
C_2H_4O	807 873	1268
C_3H_6	864	1184
O_3	710 (UR) (695) (725)	1037 (UR)

b) CH-Frequenzen.

Doppelbindung		C_2H_4: 3240 3107 3019 2988					
Dreierring	C_2H_4O	3047	3008	2970	2924	C_3H_6	3078 3026 3008 —
Sechserring	$C_4H_8O_2$	2967	2864	2720?	—	C_6H_{12}	2935 2920 2887 2858
Kette	$C_2H_4(OH)_2$	2926	2866	2709?	—	C_4H_{10}	2966 2936 2875 2857

Trotz mancherlei Bedenken[2]) [z. B. die starke Absorption der $\nu\,(s)$-Schwingung 1037 im Ultraroten, die jedoch beim C_3H_6 ein Analogon im Auftreten der $\nu\,(a)$-Schwingung im Raman-Spektrum findet] muß somit das *nahezu* symmetrische Ringmodell immer wieder zur Diskussion kommen[3]). Vollkommen unverständlich bleibt zunächst der Befund der Raman-Untersuchung des Ozons, bei welcher eine Frequenz bei 1280 cm^{-1} gefunden wurde[4]). Jedenfalls ist es unbedingt erforderlich, daß die vorliegenden Untersuchungen an einfach gebauten Ringen noch durch Messungen der

[1]) G. Hettner, R. Pohlman u. H. J. Schumacher, ZS. f. Phys. **91**, 372, 1934. — [2]) G. Hettner, R. Pohlman u. H. J. Schumacher, l. c. — [3]) Eine Unsymmetrie des Ozons dürfte durch die Aufspaltung von $\nu\,(a) = 695$, 725 angedeutet sein. — [4]) G. B. B. M. Sutherland u. S. L. Gerhard, Nature **130**, 241, 1932.

ultraroten Absorption bis etwa 15 μ ergänzt werden. Aus dem bisher bekannt gewordenen Material kann man in der Reihe O_3, C_3H_6, C_2H_4O lediglich eine Zunahme der Bindungsfestigkeit feststellen, welche in der Frequenzfolge 1037—1184—1268 zum Ausdruck kommt.

Von den zwölf vorhandenen CH-Schwingungen des Äthylenoxyds (vier Valenz- und acht Deformationsschwingungen) sind drei bei etwa 3000 cm^{-1} sicher als Valenzschwingungen anzusehen (Tabelle 3b), während bei der vierten (2924 cm^{-1}) unter Umständen auch die Deutung als Oberschwingung der δ-Schwingung um 1450 cm^{-1} in Betracht kommt, welche zwar nicht im Äthylenoxyd, wohl aber beim Cyclopropan beobachtet wurde (bei diesem fehlt indessen diese Frequenz um 2920 cm^{-1}). Der Vergleich der CH-Frequenzen des Äthylenoxyds mit Cyclopropan und Äthylen einerseits und den erweiterten Ringen Dioxan $C_4H_8O_2$ und Cyclohexan C_6H_{12}, sowie den Kettenmolekülen Äthylenglykol $C_2H_4(OH)_2$ und n-Butan $C_2H_4(CH_3)_2$ andererseits zeigt jedenfalls eine fortschreitende Bindungslockerung der CH-Valenz in der Reihenfolge Doppelbindung–Dreierring–Sechserring–Kette. Zu demselben Ergebnis gelangten wir auch durch Beobachtungen an der dritten Oberschwingung der CH-Valenz in ultraroten Absorptionsspektren, wo die in Tabelle 4 mitgeteilten Werte bestimmt wurden.

Tabelle 4.
CH-Oberschwingungen.

Formel	$4\,\nu_{CH}$
C_2H_4	11 471
C_2H_4O	11 296
C_3H_6	—
$C_4H_8O_2$	11 049
C_6H_{12}	10 839
C_4H_{10}	10 952

Bei der letzten dann noch von uns festgestellten Raman-Frequenz (1128 cm^{-1}) dürfte es sich um eine δ-Schwingung der CH_2-Gruppe handeln.

Zum Schluß möchten wir Herrn Geheimrat Prof. Dr. C. Bosch und Herrn Dr. E. Hochheim sowie der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen/Rh. und Wolfen für die Förderung unserer Arbeiten herzlichst danken.

Heidelberg, August 1935.

Über den Gebrauch des Glimmerhalbschattenkompensators von Szivessy und Dierkesmann.

Von **W. Herzog** in Bonn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. August 1935.)

Beim Glimmerhalbschattenkompensator von Szivessy und Dierkesmann wurde die zur Berechnung des Schlußergebnisses erforderliche Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte bisher mit Hilfe einer besonderen Meßvorrichtung bestimmt. Es wird gezeigt, daß diese nicht nötig ist und der Kompensator von Szivessy-Dierkesmann für sich allein ausreicht, um Δ zu bestimmen.

§ 1. Ziel der Meßmethode. Bekanntlich besteht der Glimmerhalbschattenkompensator von Szivessy und Dierkesmann[1]) aus einem drehbaren Analysator und einer unmittelbar vor diesem befindlichen, nur das halbe Gesichtsfeld bedeckenden und in ihrer Ebene drehbaren Glimmerplatte, deren Phasendifferenz Δ genau bekannt sein muß und mit Hilfe irgendeines anderen Kompensators[2]) ermittelt wird. Im folgenden wird gezeigt, daß ein besonderer Kompensator zur Ermittlung von Δ gar nicht nötig ist, der Kompensator von Szivessy und Dierkesmann vielmehr auch Δ unmittelbar zu liefern vermag.

§ 2. Prinzip der Methode. Um die Meßmethode zu erörtern, nach der man mit dem Kompensator von Szivessy und Dierkesmann die Phasendifferenz Δ seiner Halbschattenplatte bestimmen kann, betrachten wir folgende Anordnung (Fig. 1).

Fig. 1. Anordnung zur Messung von Δ. *P* **Polarisator.** *Hi* **Hilfsplatte,** *Ha* **Halbschattenplatte,** *A* **Analysator. (*Ha* und *A* zusammen bilden den Szivessy-Dierkesmannschen Kompensator *K*.) Der Pfeil gibt die auffallende Parallelstrahlung an.**

Bei paralleler, senkrecht auffallender monochromatischer Strahlung befinden sich zwischen Polarisator P und drehbarem, mit Teilkreis versehenem Analysator A zwei doppelbrechende Kristallplatten, von welchen jede an einem drehbaren Teilkreis sitzt. Die dem Polarisator zunächst-

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Krist. **77**, 239, 1931; G. Szivessy u. A. Dierkesmann, Ann. d. Phys. **11**, 949, 1931; ZS. f. Instrkde. **52**, 337, 1932. — [2]) Z. B. mit Hilfe des Kompensators von de Sénarmont mit Halbschattenvorrichtung; über diesen vgl. G. Szivessy, Besondere Meßmethoden, S. 936 (in Handb. d. Phys., herausgegeben von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. XIX. Berlin, Jul. Springer, 1928).

liegende Kristallplatte *Hi* bedeckt das ganze Gesichtsfeld; ihre Phasendifferenz δ braucht nicht bekannt zu sein[1]). Die dem Analysator zunächstliegende Kristallplatte *Ha* bedeckt nur das halbe Gesichtsfeld und ist die Halbschattenplatte des Szivessy-Dierkesmannschen Kompensators, deren Phasendifferenz Δ wir bestimmen wollen. Erstere Kristallplatte bezeichnen wir kurz als Hilfsplatte, letztere als Halbschattenplatte.

Gegen die Schwingungsrichtung des Polarisators möge die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung ξ der Hilfsplatte das Azimut α, die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung ξ' der Halbschattenplatte das Azimut β besitzen. Diese Azimute rechnen wir — wie im folgenden alle Azimute — in solchem Sinne positiv, daß beim Hindurchblicken durch den Analysator einem zunehmenden Azimut eine der Uhrzeigerdrehung entgegengesetzte Drehung entspricht.

Wir zeigen nun 1., daß es bei einem beliebigen Azimut α der Hilfsplatte gewisse spezielle Azimute β der Halbschattenplatte gibt, bei welchen Halbschatten eintritt[2]), und die wir im folgenden als *Halbschattenazimute* bezeichnen; 2. wie sich aus den Azimuten α und β die gesuchte Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte berechnet.

§ 3. Die Halbschattenbedingungen. Das vom Polarisator P kommende, parallele, monochromatische, linear polarisierte Licht ist nach dem Durchtritt durch die Hilfsplatte elliptisch polarisiert und geht nach Passieren der Halbschattenplatte durch den Analysator, dessen Schwingungsrichtung A gegen die des Polarisators P das Azimut σ bilden möge (Fig. 2).

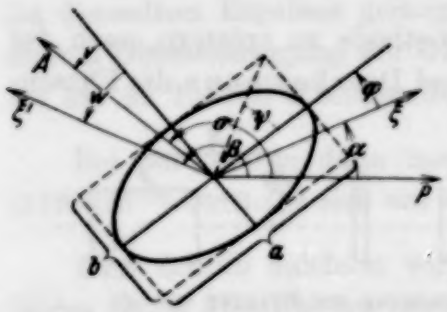


Fig. 2. Gegenseitige Lage der Schwingungsrichtungen und Azimute.

Wir führen einige weitere Größen ein, und zwar soll bedeuten:

ψ den Elliptizitätswinkel der Schwingungsellipse der aus der Hilfsplatte austretenden Strahlung, der bekanntlich durch $\operatorname{tg}\psi = b/a$ $(0 \gtreqless \psi \leqq \pi/4)$ definiert ist, wobei a die Länge der großen, b die Länge der kleinen Ellipsenachse bedeutet;

φ das Azimut der großen Achse dieser Ellipse gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung ξ der Hilfsplatte $(-\pi/2 \gtreqless \varphi \leqq +\pi/2)$;

[1]) Sie läßt sich natürlich gleichzeitig mitbestimmen; vgl. G. Szivessy u. A. Dierkesmann, ZS. f. Instrkde. **52**, 343 (§ 4), 1932. — [2]) D. h. bei welchen das aus dem Analysator austretende Licht sowohl in der von der Halbschattenplatte bedeckten, als auch in der von ihr freien Gesichtsfeldhälfte gleiche Intensität besitzt.

v das Azimut von A gegen die kleine Achse der erwähnten Schwingungsellipse;

w das Azimut der beschleunigenden Hauptschwingungsrichtung ξ' der Halbschattenplatte gegen die kleine Achse der Schwingungsellipse.

Diese Größen sind aus Fig. 2 zu ersehen.

Die Bedingungen für *Halbschatten*, d. h. für die gleiche Intensität des aus dem Analysator austretenden Lichtes in der von der Halbschattenplatte bedeckten und unbedeckten Hälfte, sind dann folgende[1]):

$$\sin 2\,(w - v) = 0, \tag{1}$$

$$\operatorname{tg} 2\,\psi = \mp \sin 2\,w \cdot \operatorname{tg} \Delta/2, \tag{2}$$

wobei in (2) das obere bzw. untere Vorzeichen gilt, je nachdem das aus der Hilfsplatte austretende Licht links- bzw. rechtselliptisch polarisiert ist.

In diesen Bedingungen wollen wir nun die Azimute v und w und den Elliptizitätswinkel ψ durch die Azimute α und β, sowie die Phasendifferenz δ der Hilfsplatte ersetzen.

Da, wie aus Fig. 2 unmittelbar folgt,

$$w - v = \beta - \sigma$$

ist, so geht zunächst die Halbschattenbedingung (1) über in

$$\sin 2\,(\beta - \sigma) = 0. \tag{3}$$

Um auch Gleichung (2) umzuformen, benutzen wir den (aus Fig. 2 ersichtlichen) Zusammenhang

$$w = \beta - \alpha - \varphi - \pi/2 \tag{4}$$

und außerdem die bekannten Beziehungen

$$\operatorname{tg} 2\,\varphi = -\cos\delta \cdot \operatorname{tg} 2\,\alpha, \tag{5}$$

$$\operatorname{tg} 2\,\psi = \pm \sin 2\,\varphi \cdot \operatorname{tg}\delta, \tag{6}$$

wobei in letzterer das obere bzw. das untere Vorzeichen gilt, je nachdem das aus der Hilfsplatte austretende Licht links- bzw. rechtselliptisch polarisiert ist.

Eliminiert man nun aus den Gleichungen (2), (4), (5) und (6) die Größen w, φ und ψ, so erhält man an Stelle der Halbschattenbedingung (2) die Beziehung

$$\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2} = \frac{\sin\delta}{\sin 2\,(\alpha - \beta)\operatorname{cotg} 2\,\alpha - \cos 2\,(\alpha - \beta)\cos\delta}, \tag{7}$$

[1]) G. Szivessy, A. Dierkesmann u. Cl. Münster, ZS. f. Phys. **82**, 284, 1933.

in der außer den Phasendifferenzen Δ und δ nur die Azimute α und β auftreten.

Betrachtet man β als variabel und σ sowie α, δ und Δ als gegeben, so sind die Wurzeln der Gleichungen (3) und (7) die in § 2 erwähnten Halbschattenazimute $\bar{\beta}$; diese sollen zunächst näher erörtert werden.

§ 4. Die Halbschattenazimute. Ein *erstes System* von Halbschattenazimuten wird durch die Wurzeln der Gleichung (3) geliefert; diese Halbschattenazimute bezeichnen wir im folgenden als die *Halbschattenazimute I*, bei ihnen liegt die Hauptschwingungsrichtung ξ' der Halbschattenplatte parallel oder senkrecht zur Schwingungsrichtung A des Analysators[1]). Bei einer vollen Umdrehung der Halbschattenplatte in ihrer Ebene (ausgehend vom Azimut $\beta = 0$) im positiven Sinne erhält man somit vier Halbschattenazimute I, die wir mit $\bar{\beta}_1, \bar{\beta}_2, \bar{\beta}_3, \bar{\beta}_4$ bezeichnen und von denen je zwei aufeinanderfolgende um $\pi/2$ auseinander liegen. Ist $\bar{\beta}_1 = p$ das kleinste dieser Azimute, so haben wir dann

$$\bar{\beta}_1 = p, \quad \bar{\beta}_2 = p + \pi/2, \quad \bar{\beta}_3 = p + \pi, \quad \bar{\beta}_4 = p + 3\pi/2; \tag{8}$$

hierbei ist $\bar{\beta}_1 = \sigma$ bzw. $\bar{\beta}_2 = \sigma$, je nachdem $\sigma < \pi/2$ bzw. $\sigma > \pi/2$ ist. Die gegenseitige Lage der Halbschattenazimute I ergibt sich aus Fig. 3, in der die entsprechenden Lagen von ξ' gestrichelt gezeichnet sind.

Im Falle gekreuzter Polarisatoren ($\sigma = \pi/2$) wird $p = 0$ und es ist dann

$$\bar{\beta}_1 = 0, \quad \bar{\beta}_2 = \pi/2, \quad \bar{\beta}_3 = \pi, \quad \bar{\beta}_4 = 3\pi/2.$$

Ein *zweites System* von Halbschattenazimuten wird durch die Wurzeln der Gleichung (7) geliefert; diese Halbschattenazimute bezeichnen wir im folgenden als die *Halbschattenazimute II*. Die Halbschattenazimute II sind, wie sich leicht zeigen läßt, nur dann reell, wenn die Bedingung erfüllt ist

$$\left| \sin 2\alpha \cdot \frac{\sin \delta}{\sin \Delta/2} \right| \leqq 1,$$

was sich bei $0 < \Delta < \pi$ und beliebigem δ durch geeignete Wahl von α stets erreichen läßt. Bei einer vollen Umdrehung der Halbschattenplatte in ihrer Ebene (ausgehend vom Azimut $\beta = 0$) im positiven Sinne erhält man vier Halbschattenazimute II, die wir mit $\bar{\beta}'_1, \bar{\beta}'_2, \bar{\beta}'_3, \bar{\beta}'_4$ bezeichnen und von denen je zwei nicht aufeinanderfolgende um π auseinander liegen; ist q_1 das kleinste dieser Azimute, so haben wir also $\bar{\beta}'_1 = q_1$. Die Halbschattenazimute II sind unabhängig von σ, d. h. sie ändern sich nicht, wenn die Stellung des Analysators (durch Drehen seines Teilkreises) geändert wird.

---

[1]) G. Szivessy, A. Dierkesmann u. Cl. Münster, a. a. O., S. 295 (§ 15).

In Fig. 3 ist eine mögliche Lage der Halbschattenazimute II gezeichnet, die entsprechenden Lagen von ξ' sind die stark gezogenen Linien. Die Halbierungslinie m des spitzen Winkels $\bar{\beta}_2' - \bar{\beta}_1'$ besitzt im allgemeinen (d. h. bei beliebigem α) gegen P ein von $\pm\pi/4$ verschiedenes Azimut; sie ist gleichzeitig Halbierungslinie des rechten Winkels, der von den Ellipsenachsen der Schwingungsbahn der aus der Hilfsplatte austretenden elliptisch polarisierten Strahlung gebildet wird. In Fig. 3 ist die Richtung der großen Ellipsenachse mit a, die der kleinen Ellipsenachse mit b bezeichnet und angenommen, daß m gegen a das Azimut $+\pi/4$ besitzt; dies trifft zu, wenn die aus der Hilfsplatte austretende Strahlung rechtselliptisch polarisiert ist, während im Falle linkselliptischer Polarisation dieser Strahlung m gegen a das Azimut $-\pi/4$ besitzt[1]).

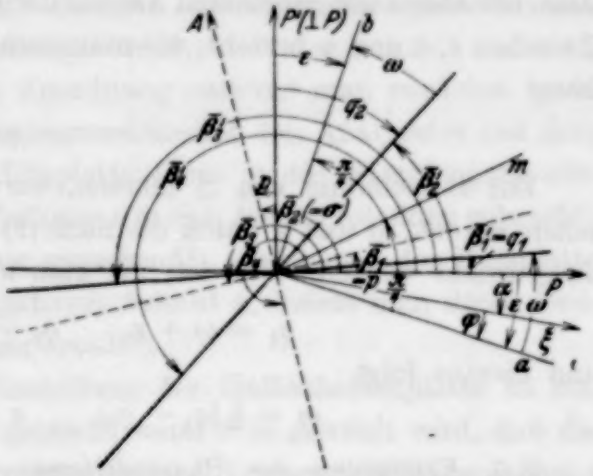


Fig. 3. Gegenseitige Lage der Halbschattenazimute.

Außer den in § 2 und 3 bereits definierten Azimuten α und φ, die in Fig. 3 ebenfalls eingezeichnet sind, benötigen wir für die folgenden Betrachtungen noch einige weitere Azimute. Wir ziehen (vgl. Fig. 3) eine Richtung P', die gegen P das Azimut $+\pi/2$ besitzt, und verstehen unter q_2 das Azimut, welches ξ' in der durch $\bar{\beta}_2'$ bestimmten Halbschattenstellung gegen P' besitzt. Die Azimute q_1 und q_2 sind der Messung unmittelbar zugänglich, denn unter Heranziehung von (8) folgt

$$q_1 = \bar{\beta}_1' - \bar{\beta}_1 + p = \bar{\beta}_3' - \bar{\beta}_3 + p, \quad q_2 = \bar{\beta}_2' - \bar{\beta}_2 + p = \bar{\beta}_4' - \bar{\beta}_4 + p. \tag{9}$$

q_1 und q_2 ergeben sich also aus der Differenz zweier Halbschattenazimute $\bar{\beta}'$ und $\bar{\beta}$ (bzw. aus der Differenzder entsprechenden Ablesungen am Teilkreis der Halbschattenplatte), sowie aus dem Azimut p; letzteres ist offenbar gleich dem Azimut von A gegen P', und dieses kann (ebenso wie σ) willkürlich gewählt und (weil am Analysatorteilkreis ablesbar) als bekannt angenommen werden.

Weiter bezeichnen wir mit ω das Azimut, welches ξ' in der durch $\bar{\beta}_1'$ bestimmten Halbschattenstellung gegen die große Ellipsenachse a besitzt;

[1]) Vgl. das Zitat der letzten Fußnote.

ω ist dann auch gleich dem Azimut der kleinen Ellipsenachse b gegen ξ' in der durch β_2' bestimmten Halbschattenstellung.

Schließlich soll ε das Azimut bedeuten, welches die große Ellipsenachse a gegen die Schwingungsrichtung P des Polarisators besitzt; ε ist dann offenbar auch gleich dem Azimut der kleinen Ellipsenachse b gegen P'. Zwischen ε, α und φ besteht, wie man unmittelbar einsieht, der Zusammenhang

$$\varepsilon = \alpha + \varphi. \tag{10}$$

Zur Berechnung von Δ müssen, wie wir im folgenden Paragraphen sehen werden, ω und ε durch die nach (9) bestimmten Azimute q_1 und q_2 ausgedrückt werden. Nun ist, wie man leicht einsieht,

$$q_1 = \omega + \varepsilon, \qquad q_2 = -\omega + \varepsilon \tag{11}$$

und hieraus folgt

$$\omega = \tfrac{1}{2}(q_1 - q_2), \qquad \varepsilon = \tfrac{1}{2}(q_1 + q_2). \tag{12}$$

§ 5. Ermittlung der Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte. Wir zeigen jetzt, wie sich die gesuchte Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte aus dem bekannten Azimut α der Hilfsplatte und den nach (12) zu bestimmenden Azimuten ω und ε errechnen läßt.

Gleichung (7) wird jedenfalls identisch erfüllt, wenn $\beta = \beta_1' = q_1$ gesetzt wird. Setzen wir nun

$$\operatorname{cotg} 2\alpha = r \cdot \cos 2\varphi, \quad \cos\delta = -r \cdot \sin 2\varphi, \tag{13}$$

so ergibt sich aus (7)

$$\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2} = \frac{\sin\delta}{r \cdot \sin 2(\alpha + \varphi - q_1)}, \tag{14}$$

wobei φ und r nach (13) durch

$$\operatorname{tg} 2\varphi = -\cos\delta \cdot \operatorname{tg} 2\alpha, \quad r^2 = \cos^2\delta + \operatorname{cotg}^2 2\alpha \tag{15}$$

bestimmt sind.

Aus der ersten Gleichung (15) folgt durch Vergleich mit (5), daß der in (13) eingeführte Winkel φ mit dem in § 3 definierten Azimut φ identisch ist. Wir können daher in (14) das durch (10) gegebene Azimut ε einführen und erhalten dann unter Heranziehung der ersten Gleichung (11)

$$\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2} = -\frac{\sin\delta}{r \cdot \sin 2\omega};$$

hieraus und aus (15) folgt nach einiger Umformung

$$\operatorname{tg}^2\frac{\Delta}{2} = \frac{\sin 2\varepsilon \sin 2(2\alpha - \varepsilon)}{\sin^2 2\omega \cos^2 2\alpha}. \tag{16}$$

Dieser Ausdruck zur *Berechnung der gesuchten Phasendifferenz* Δ enthält nur noch das bekannte Azimut α der Hilfsplatte und die aus den Halbschattenazimuten der Halbschattenplatte nach (12) zu ermittelnden Größen ω und ε; da stets $0 < \Delta < \pi$ ist[1]), so ist $\operatorname{tg} \Delta/2$ *stets positiv.*

§ 6. Meßverfahren. Aus den bisherigen Betrachtungen ergibt sich nun folgendes Verfahren zur Bestimmung von Δ.

Bei der in § 2 angegebenen Anordnung entfernt man zunächst beide Kristallplatten aus dem Strahlengang und kreuzt den Analysator mit dem Polarisator. Hierauf wird die Hilfsplatte allein in den Strahlengang eingeführt und durch Drehen ihres Teilkreises in eine Auslöschstellung gebracht; von einer solchen Auslöschstellung ausgehend[2]), erteilt man der Hilfsplatte ein beliebiges (positives oder negatives) Azimut α, indem man ihrem Teilkreis eine entsprechende Drehung erteilt[3]).

Die Empfindlichkeit der Einstellung der Halbschattenplatte in den Halbschattenazimuten wird am größten, wenn σ so gewählt wird, daß die Schwingungsrichtung A des Analysators senkrecht zur großen Ellipsenachse a liegt. Um diese Stellung zu erzielen, bringt man (an Stelle der Halbschattenplatte) eine dünne Soleilsche Doppelplatte[4]) in beliebigem Azimut vor den Analysator und dreht diesen aus der gekreuzten Stellung in positivem Sinne so lange, bis Halbschatten eintritt. Das zu dieser günstigsten Analysatorstellung gehörende Azimut p erhält man, wie aus der zu Gleichung (9) gemachten Bemerkung folgt, indem man die Differenz aus den beiden Teilkreisablesungen des Analysators in der Halbschattenstellung und in der gekreuzten Stellung bildet.

Die Soleilsche Doppelplatte wird jetzt entfernt und durch die Halbschattenplatte ersetzt. Man erteilt dieser eine volle Umdrehung und bestimmt die zu den acht Halbschattenazimuten $\bar{\beta}_1, \bar{\beta}_2, \beta_3, \beta_4$ und $\beta_1', \beta_2', \beta_3', \beta_4'$ gehörenden Einstellungen. Durch Differenzbildung aus den zu den entsprechenden Halbschattenstellungen gehörenden Teilkreisablesungen und Benutzung des in der eben angegebenen Weise bestimmten Azimuts p

---

[1]) G. Szivessy, A. Dierkesmann u. Cl. Münster, ZS. f. Phys. **82**, 286, 1933; ZS. f. Instrkde. **53**, 467, 1933. — [2]) Es ist gleichgültig, ob bei dieser Ausgangsstellung ξ parallel oder senkrecht zur Schwingungsrichtung P des Polarisators liegt, da eine Änderung von α um $\pm \pi/2$ die rechte Seite von (16) nicht ändert. — [3]) Durch Änderung von α ändert sich die Elliptizität der aus der Hilfsplatte austretenden Strahlung; durch geeignete Wahl von α läßt sich stets eine Elliptizität erzielen, bei der unter den gegebenen Verhältnissen (z. B. Intensität und Farbe der Strahlung, Phasendifferenz der Halbschattenplatte usw.) die gleich zu besprechende Einstellung der Halbschattenazimute am günstigsten wird. — [4]) Vgl. z. B. G. Szivessy u. A. Dierkesmann, ZS. f. Instrkde. **52**, 338, 1932.

werden die Azimute q_1 und q_2 nach (9) berechnet; aus diesen ergeben sich 2ε und 2ω nach (12).

Aus α, 2ε und 2ω wird dann Δ aus Gleichung (16) berechnet.

§ 7. Meßbeispiel. Die Brauchbarkeit der Methode soll noch kurz an einem Meßbeispiel erörtert werden. Als Hilfsplatte kam eine ziemlich dicke Glimmerplatte (δ etwa 60^0 bzw. $\pi/3$) zur Verwendung, während als Halbschattenplatte eine dünnere Glimmerplatte benutzt wurde. Wegen der verhältnismäßig beträchtlichen Dicke der Hilfsplatte mußte ihr Azimut α ziemlich klein gewählt werden. Die Messungsergebnisse sind in der nebenstehenden Tabelle angeführt. Das Azimut α hatte den Wert $\alpha = -3^0$. Die acht zu $\bar{\beta}_1$, $\bar{\beta}_2$, $\bar{\beta}_3$, $\bar{\beta}_4$ und $\bar{\beta}'_1$, $\bar{\beta}'_2$, $\bar{\beta}'_3$, $\bar{\beta}'_4$ gehörenden Halbschattenstellungen bzw. die zugehörigen Teilkreisablesungen wurden je zehnmal aufgesucht und gemittelt. In der Tabelle ist die ermittelte Phasendifferenz Δ in Winkelgraden angegeben; g bedeutet den nach $g = \frac{\Delta^0}{360^0}\lambda$ (λ Wellenlänge der Strahlung im Vakuum) berechneten Gangunterschied, während die übrigen Buchstaben die bisherige Bedeutung haben.

α	-3^0
q_1	$7^0\,15{,}5' \pm 0{,}9'$
q_2	$-10^0\,18{,}7' \pm 0{,}9'$
2ε	$-3^0\,3{,}2' \pm 1{,}8'$
2ω	$17^0\,34{,}2' \pm 1{,}2'$
Δ	$33^0\,44{,}0' \pm 6{,}6'$
$\frac{g}{\lambda} \cdot 10^2$	$9{,}37 \pm 0{,}03$

Wie man sieht, liefert unsere Methode Phasendifferenz Δ bzw. Gangunterschied g der verhältnismäßig dünnen Halbschattenplatte mit etwa 0,3% Genauigkeit.

Herrn Prof. Szivessy und Herrn Dr. Cl. Münster danke ich für manchen Hinweis und Ratschlag bei der Durchführung dieser Untersuchung. Mein besonderer Dank gebührt auch der Helmholtz-Gesellschaft für die von ihr zur Verfügung gestellten Mittel.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1935.

Die Temperaturabhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes von Nitrobenzol beim Umwandlungspunkt.

Von **W. Herzog** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. August 1935.)

Es wurde die Temperaturabhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes von Nitrobenzol in der Nähe des Wolfke-Mazurschen Umwandlungspunktes gemessen, um festzustellen, ob beim Durchgang durch diesen Punkt eine Unstetigkeit der Kerr-Konstante eintritt. Eine solche konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

§ 1. Über das Vorhandensein von zwei Flüssigkeitsphasen bei Nitrobenzol.

Veranlassung für vorliegende Untersuchung war das Auffinden zweier Flüssigkeitsphasen bei Nitrobenzol anläßlich von Versuchen, die Wolfke und Mazur[1]) über die Temperaturabhängigkeit der Dichte und der Dielektrizitätskonstante dieser Flüssigkeit angestellt hatten. Sie fanden einen Umwandlungspunkt bei 9,6° C. Einen Haltepunkt bei der Temperatur dieses Umwandlungspunktes ergab auch die Temperaturerhöhung des auf etwa 5° C abgekühlten Nitrobenzols durch allmähliche Wärmezufuhr. Während sich die Temperatur unterhalb und oberhalb des Umwandlungspunktes bei stetiger Wärmezufuhr stetig änderte, blieb die Temperatur von 9,6° C auch bei weiterer Wärmezufuhr längere Zeit konstant, ein Zeichen, daß bei dem Übergang der einen Flüssigkeitsphase in die andere Wärme verbraucht wurde; diese Umwandlungswärme wurde von Wolfke und Mazur annähernd bestimmt und zu 0,14 cal/g gefunden.

Als jedoch Wolfke und Ziemecki[2]) bei demselben Nitrobenzol die Änderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur maßen, erhielten sie einen vollkommen kontinuierlichen Verlauf. Eine Unstetigkeit der Dichte und der Dielektrizitätskonstante bei bestimmter Temperatur hätte aber auch eine Unstetigkeit des Brechungsexponenten bei derselben Temperatur zur Folge haben müssen.

Neuere Arbeiten konnten den von Wolfke und Mazur gefundenen Umwandlungspunkt nicht nachweisen[3]). Andererseits fand Stewart[4]),

---

[1]) M. Wolfke u. I. Mazur, ZS. f. Phys. **74**, 110, 1932. — [2]) M. Wolfke u. S. Ziemecki, Acta Phys. Polon. **1**, 271, 1932. — [3]) I. Wellm, ZS. f. phys. Chem. (B) **19**, 113, 1932 (Temperaturabhängigkeit der Dichte, der Viskosität und der Dielektrizitätskonstante); A. L. Massy, H. I. Wolfenden u. E. Warren, Journ. chem. soc. London 1932, S. 91 (Temperaturabhängigkeit der Dichte und der Viskosität); J. N. Friend, Nature **129**, 471, 1932 (Temperaturabhängigkeit der Dichte und des Brechungsexponenten); A. Piekara,

daß die Streuung der Röntgenstrahlen Anomalien bei den Temperaturen oberhalb und unterhalb des Wolfke-Mazurschen Umwandlungspunktes zeigt. Auch Trotter[1]) will bei Untersuchungen über den elektro-optischen Kerr-Effekt zwei verschiedene Flüssigkeitszustände des Nitrobenzols gefunden haben, während König[2]) beim magnetischen Analogon des elektro-optischen Kerr-Effektes, dem Cotton-Mouton-Effekt, keine Diskontinuität der Temperaturabhängigkeit bei 9,6° C feststellen konnte.

Der erwähnte Befund von Trotter steht im Gegensatz zu den Ergebnissen, die früher Szivessy[3]) bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes von Nitrobenzol für verschiedene Wellenlängen innerhalb eines begrenzten Temperaturintervalls (zwischen 5,5 und 26,5° C) erhalten hat. Allerdings folgten bei Szivessy die Meßpunkte in Intervallen von etwa 8° C, so daß aus ihnen auf das Verhalten in unmittelbarer Nähe des Wolfke-Mazurschen Umwandlungspunktes kein bindender Schluß gezogen werden kann.

In vorliegender Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes von Nitrobenzol vom Erstarrungspunkt (5,7° C) bis zur Zimmertemperatur (etwa 20° C) mit feineren Hilfsmitteln gemessen, als seinerzeit von Szivessy benutzt wurden; hierbei folgten sich die Meßpunkte in Intervallen von einer mittleren Größe von 0,6° C, so daß also auch das Verhalten bei Temperaturen, die zu beiden Seiten des Wolfke-Mazurschen Umwandlungspunktes in dessen unmittelbarer Nähe liegen, verglichen werden konnte.

§ 2. Optischer Teil der Versuchsanordnung.

Der optische Teil der Versuchsanordnung war der bei Messungen des elektro-optischen Kerr-Effektes im allgemeinen gebräuchliche[4]) und bestand im wesentlichen aus einem Polarisationsapparat mit einer Kompensationsvorrichtung zur Messung der Doppelbrechungen. Als Lichtquelle diente eine Punktlichtlampe, deren Licht durch einen Monochromator spektral zerlegt und durch einen Kollimator parallelstrahlig gemacht wurde. Hierauf

---

ebenda **130**, 93, 1932 (Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante); A. M. Thorne u. P. L. Bayley, Phys. Rev. **41**, 376, 1932 (Ramanspektrum); A. Smits u. H. Gerding, ZS. f. phys. Chem. (A) **160**, 231, 1932 (Temperaturabhängigkeit der Dichte; Vorhandensein einer Spur Wasser im Nitrobenzol kann nach Smits und Gerding den Wolfke-Mazurschen Umwandlungspunkt hervorrufen). — [4]) G. W. Stewart, Phys. Rev. **39**, 176, 1932.

[1]) H. Trotter, Phys. Rev. **40**, 1052, 1932. — [2]) H. König, Phys. ZS. **19**, 731, 1933. — [3]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **2**, 30, 1920. — [4]) Vgl. z. B. G. Szivessy, Besondere Fälle von Doppelbrechung. S. 730 (in: Handb. d. Phys., herausgegeben von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. XXI, Berlin 1929).

gelangte es nach Passieren des Polarisators, der Flüssigkeitszelle, des Kompensators und des Analysators in ein Beobachtungsfernrohr. Die Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator standen senkrecht aufeinander und mit ihnen bildete die Richtung der elektrischen Feldstärke im Flüssigkeitskondensator einen Winkel von 45°. Als Kompensator wurde der Glimmerhalbschattenkompensator von Szivessy und Dierkesmann[1]) benutzt. Dieser besteht bekanntlich aus einem das halbe Gesichtsfeld bedeckenden Glimmerplättchen von bekannter Phasendifferenz Δ, welches sich zwischen gekreuzten Polarisatoren befindet, senkrecht zum Strahlengang steht und in seiner Ebene drehbar ist. Besitzt, wie bei unserer eben besprochenen Anordnung, die eine Hauptschwingungsrichtung der zu messenden doppelbrechenden Schicht ein Azimut $+\pi/4$ oder $-\pi/4$ gegen die Schwingungsrichtung des Polarisators, so erhält man beim Drehen der Halbschattenplatte in ihrer Ebene acht Halbschattenstellungen, falls die Dicke der Halbschattenplatte geeignet gewählt ist. Vier dieser Halbschattenstellungen, die wir als Auslöschhalbschattenazimute bezeichnen, sind die Auslöschstellungen der Halbschattenplatte. Die vier anderen nennen wir Meßhalbschatten. Ist β der Winkel zwischen einem Auslöschhalbschatten und dem ihm zunächst liegenden Meßhalbschatten, so gilt für die gesuchte Phasendifferenz δ der zu messenden doppelbrechenden Schicht die einfache Formel

$$\operatorname{tg}\delta = \sin 2\beta \cdot \operatorname{tg}\Delta/2,$$

wobei vorausgesetzt ist, daß Δ zwischen 0 und π und δ zwischen 0 und $\pi/2$ liegt. Die zur Durchführung der Bestimmung von δ notwendige Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte wurde von uns nach einer an anderer Stelle beschriebenen Methode gemessen[2]).

§ 3. Elektrischer Teil der Versuchsanordnung.

a) Die Kerr-Zelle. Der Flüssigkeitskondensator, die sogenannte Kerr-Zelle, deren Form aus Fig. 1 zu ersehen ist, befand sich in einem doppelwandigen Messingrohr R von 250 mm Länge und einer lichten Weite von 32 mm, das an beiden Enden Schraubenverschlüsse S_1 und S_2 trug, die mit Korkringen K_1 und K_2 abgedichtet wurden. Die Kondensatorplatten P_1 und P_2, ebenfalls aus Messing, waren 100 mm lang, 20 mm breit und 3 mm dick, bei einem Plattenabstand von 4 mm. Die Kanten derselben waren

---

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Krist. **77**, 239, 1931; G. Szivessy u. A. Dierkesmann, Ann. d. Phys. (5) **11**, 949, 1931; ZS. f. Instrkde. **52**, 337, 1932. — [2]) W. Herzog, ZS. f. Phys. **97**, 225, 1935.

leicht abgerundet. Um störende Reflexionen zu vermeiden, wurden die Innenseiten der Platten schwach aufgerauht. Der Verschlußkopf S_1 diente als Träger der Kondensatorplatten, die somit leicht aus dem umhüllenden Messingrohr entfernt werden konnten. Die Spannung wurde an der Klemme H angelegt, deren Zuleitung durch Bernstein isoliert zur oberen Kondensatorplatte führte. Die untere Platte, die von der oberen durch sechs Bernsteinstückchen B isoliert war, wurde an der Klemme E geerdet.

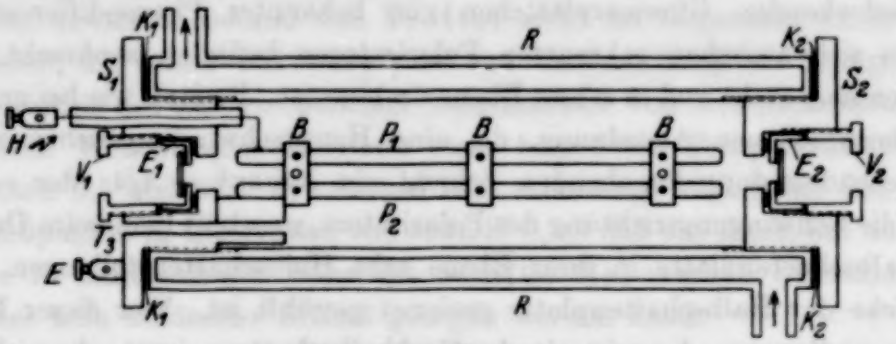


Fig. 1. Kerr-Kondensator.

Im Verschlußkopf S_1 waren drei weitere Durchbohrungen T_1, T_2 und T_3 angebracht; im axialen Längsschnitt ist lediglich T_3 sichtbar, da T_1 und T_2 sich zu beiden Seiten des axialen Längsschnittes befanden. Durch jede dieser Durchbohrungen wurde ein Thermoelement in die Zelle eingeführt. Die Thermoelemente waren mit Wasserglas in Glasröhrchen befestigt, die ihrerseits in die Durchbohrungen mit Wasserglas eingekittet waren. Ihre Lötstellen waren in gleichen Abständen zwischen den Kondensatorplatten P_1 und P_2 verteilt und zwar steckten sie in kleinen, in den Bernsteinstückchen B befindlichen Ausbohrungen. Sie ragten so wenig in den Zwischenraum der Platten, daß sie den Strahlengang nicht störten.

Besondere Sorgfalt erforderten die Verschlüsse des Messingrohres R, denn dieselben mußten ein Abdichten durch spannungsfreie Mikroskopierdeckgläschen ermöglichen. Die aus Fig. 1 ersichtliche Anordnung ist die von Szivessy und Richartz[1]) benutzte. Die Mikroskopierdeckgläschen wurden mittels Rollermasse in die Einsätze E_1 und E_2 eingekittet; letztere wurden mittels der Verschraubungen V_1 und V_2 fest gegen kleine Korkdichtungsringe gepreßt. Die Füllung der Zelle erfolgte durch Abschrauben des Verschlusses V_2 und Herausnehmen des Einsatzes E_2.

b) Temperaturmessung und Temperaturregelung. Die bereits erwähnten, in der Zelle verteilten und zur Temperaturmessung dienenden Thermoelemente waren Eisen-Konstantan-Elemente, deren andere Lötstellen

[1]) G. Szivessy u. M. Richartz, Ann. d. Phys. **86**, 402, 1928.

durch schmelzendes Eis auf 0^0 C gehalten wurden; diese befanden sich in kleinen mit Öl gefüllten Reagensgläsern, die in einer mit einem Eis-Wassergemisch gefüllten Thermosflasche saßen.

Die Temperaturmessung geschah in der üblichen Weise durch Kompensation unter Benutzung eines Kompensationsapparates. Die Anordnung war so empfindlich, daß sie noch $^1/_{100}{}^0$C Temperaturänderung zu messen gestattete. Die Messung der Temperatur der in der Kerr-Zelle befindlichen Flüssigkeit erfolgte also sicher auf $^1/_{10}{}^0$C genau. Zur Eichung der Thermoelemente wurden der Gefrierpunkt von Nitrobenzol, sowie die Temperatur der Dämpfe von siedendem Pentan, Äther, Chloroform und Benzol benutzt. Die Messung dieser Temperaturen erfolgte mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften, auf $^1/_{10}{}^0$C geeichten Thermometer, bei dem mit Hilfe einer Lupe noch $^1/_{100}{}^0$C geschätzt werden konnte.

Für die Durchführung der Messung war es erforderlich, die Temperatur der in der Kerr-Zelle befindlichen Flüssigkeit für die Zeit einer Meßreihe auf $^1/_{10}{}^0$C genau konstant zu halten. Um eine Erwärmung der Zelle durch die hindurchgesandten Lichtstrahlen zu vermeiden, wurde zwischen Lichtquelle und Monochromator ein mit Eiswasser gefüllter parallelwandiger Trog aus Spiegelglasscheiben in den Strahlengang gebracht. Nach seinem Einbringen wurde von den verschiedenen Thermoelementen auch nach längerer Zeit kein Temperaturunterschied angezeigt. Da das Zimmer im allgemeinen eine etwas höhere Temperatur als die Flüssigkeit der Kerr-Zelle zeigte, so wurde das Messingrohr R mit einer Asbesthülle umgeben, um eine Wärmeaufnahme von außen abzuschwächen. Die gewünschten Temperaturen der in der Kerr-Zelle befindlichen Flüssigkeit wurden durch Hindurchströmenlassen von Kühlwasser durch das doppelwandige Messingrohr R erzielt. Die Durchströmungsgeschwindigkeit und die Temperatur des Temperierungswassers konnten durch folgende Anordnung weitgehend variiert werden: Von einer Mariotteschen Flasche, die von Zeit zu Zeit mit Leitungswasser gespeist wurde, durchfloß das Wasser, ehe es durch das doppelwandige Rohr R strömte, unter geringem Druck eine kupferne Temperierungsschlange; diese befand sich in einem mit Asbest umhüllten Gefäß, das mit Eiswasser gefüllt wurde. Ein Absperrhahn, der sich zwischen der Mariotteschen Flasche und der Temperierungsschlange befand, sorgte für die Regelung der Strömungsgeschwindigkeit.

c) Prüfung der Konstanz der Spannung der Kerr-Zelle. Die Spannung für den Kerr-Kondensator wurde sechs hintereinandergeschalteten Anodenbatterien von je 120 Volt entnommen. Da in die Messungen des Kerr-Effektes das Quadrat der angelegten Spannung eingeht, so war konstante

Spannung von höchster Wichtigkeit. Die Prüfung der Konstanz der Spannung ließ sich mit der zur Temperaturmessung gebrauchten Kompensationsschaltung leicht bewerkstelligen. Zu diesem Zweck wurde die Hilfsstromquelle des Kompensationsapparates durch die Anodenbatterie von 720 Volt, unter Vorschalten eines Widerstandes von $11 \cdot 10^4$ Ohm ersetzt. Letzterer Widerstand war kleiner als der Widerstand in der Kerr-Zelle. War also die Spannung der Anodenbatterie bei Vorschalten des Widerstandes von $11 \cdot 10^4$ Ohm konstant, so war sie es bestimmt ebenfalls, wenn sie an die Kerr-Zelle gelegt wurde.

Der sehr kleine Strom, den die Anodenbatterie nun lieferte, mußte also zwecks Prüfung seiner Konstanz durch einen ebenfalls kleinen Strom von konstanter Spannung kompensiert werden. Wir benutzten hierzu eines der in der Kerr-Zelle befindlichen Thermoelemente. Die Temperatur in der Zelle war bei Zimmertemperatur, bei welcher die Messung erfolgte, sehr lange konstant; ebenso die Temperatur des Eis-Wassergemisches, in welchem die anderen Lötstellen steckten, so daß über eine konstante Thermospannung verfügt werden konnte. Die Kompensation ergab auch bei längerer Beobachtung nicht die geringste Änderung der zu prüfenden Spannung. Bei der Empfindlichkeit unserer Anordnung war somit eine vollkommen ausreichende Konstanz der Spannungsquelle vorhanden.

§ 4. Reinigung des Nitrobenzols.

Wurde gewöhnliches, käufliches Nitrobenzol in den Flüssigkeitskondensator gebracht, so zeigte sich nach dem Anlegen der zu den Messungen erforderlichen Spannung die bekannte störende Schlierenbildung, die nach den Versuchen von Hehlgans[1]) und Möller[2]) auf Verunreinigungen und dadurch bedingte elektrolytische Leitung mit entsprechender Jouleschen Wärmeentwicklung zurückzuführen ist. Von mehreren Versuchen erwies sich für unsere Zwecke folgende Reinigungsmethode als ausreichend wirksam:

Zur allgemeinen Reinigung und auch zur teilweisen Entfernung des aus der Luft aufgenommenen Wasserdampfes wurde das Nitrobenzol, das von der Firma Merck in Darmstadt als chemisch rein bezogen war, zunächst einer mehrfachen Umkristallisation unterzogen, die in kleinen von Eis umgebenen Erlenmeyer-Kolben erfolgte. Zur Beseitigung der Säureionen und des restlichen Wassergehalts wurde die Flüssigkeit mit ebenfalls von der Firma Merck bezogenem, chemisch reinem Aluminiumoxyd

[1]) F. Hehlgans, Phys. ZS. **30**, 942, 1929; **32**, 718, 1931. — [2]) R. Möller, ebenda **32**, 700, 1931.

vermengt, mehrere Stunden auf dem Sandbad gekocht und zuletzt noch einer elektrolytischen Reinigung mit einer Gleichspannung von 1200 Volt unterzogen. Das so behandelte Nitrobenzol besaß hohen spezifischen Widerstand und zeigte bei konstanter Temperatur nach dem Anlegen der zu den endgültigen Messungen erforderlichen Spannung nicht die geringste Schlierenbildung.

§ 5. Ausführung der Messungen.

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit des Kerr-Effektes wurden bei den fünf Wellenlängen 546, 568, 589, 611 und 629 mμ in einem Temperaturintervall von etwa 5 bis 20° C ausgeführt. Die Differenz zweier aufeinander folgender Temperaturpunkte, bei welchen die Messungen ausgeführt wurden, war im allgemeinen kleiner als 1° C; besonders in der Nähe des Wolfke-Mazurschen Umwandlungspunktes lagen die aufeinanderfolgenden Temperaturpunkte besonders dicht beisammen. Bei einigen Messungen befand sich das Nitrobenzol bei der tiefsten Temperatur der entsprechenden Meßreihe im unterkühlten Zustande.

Bei der Durchführung der einzelnen Messung wurde wie folgt verfahren: Es erwies sich als günstig, das in der Kerr-Zelle befindliche Nitrobenzol auf die niedrigste Temperatur der Meßreihe abzukühlen und dann sich allmählich auf die Zimmertemperatur erwärmen zu lassen. Die Erwärmung erfolgte sehr langsam und gestattete bequem die Messungen bei den gewünschten Temperaturen durchzuführen. Das Konstanthalten der Temperatur während einer Meßreihe wurde durch die Kühlvorrichtung bewirkt. Bei jeder Meßreihe wurde zunächst auf 4 bis 5° C abgekühlt und dann durch Anlegen der Spannung festgestellt, ob die Temperatur des Nitrobenzols konstant war. War dies nicht der Fall, so entstanden Schlieren im Gesichtsfeld, und es mußte gewartet werden, bis konstante Temperatur in der ganzen in der Kerr-Zelle befindlichen Flüssigkeit eingetreten war. Sobald die Schlieren verschwunden waren, wurde mittels der zwischen den Kondensatorplatten verteilten Lötstellen der Thermoelemente die Temperatur des in der Zelle befindlichen Nitrobenzols festgestellt. Nach einiger Zeit zeigten schließlich alle drei Thermoelemente dieselbe Temperatur, und es wurde dann der Winkel β (vgl. § 2) zwischen einem Auslösch- und einem Meßhalbschattenazimut fünfmal gemessen. Hierauf wurde die Temperatur in der Zelle mittels der drei Thermoelemente nochmals festgestellt und die Messung verworfen, falls ein merklicher Unterschied gegenüber der zuerst festgestellten Temperatur eingetreten war.

Die Aufnahme einer neuen Meßreihe erfolgte dann bei einer um einige Zehntel Grad C höheren Temperatur. Letztere wurde nach einiger Zeit von selbst erreicht, da die Zimmertemperatur stets höher war als die Flüssigkeitstemperatur.

§ 6. Meßergebnisse.

In der folgenden Tabelle 1 bedeutet:

λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung;

t die Temperatur des Nitrobenzols in der Kerr-Zelle in Celsiusgraden;

g den nach $g = \delta/2\pi$ berechneten, in Wellenlängen ausgedrückten Gangunterschied, wobei δ die nach § 2 gemessene Phasendifferenz ist.

Tabelle 1.

$\lambda = 546$ mμ		$\lambda = 568$ mμ		$\lambda = 589$ mμ		$\lambda = 611$ mμ		$\lambda = 629$ mμ	
t	g	t	g	t	g	t	g	t	g
$6{,}0_5$	0,018 25	6,0	0,017 28	5,2	0,016 72	4,0	0,016 09	5,2	0,015 40
6,9	0,017 92	$7{,}7_5$	0,016 76	6,7	0,016 31	4,7	0,016 06	6,5	0,015 02
7,5	0,017 73	8,7	0,016 58	7,9	0,015 98	5,3	0,015 93	$8{,}5_5$	0,014 62
8,6	0,017 57	9,5	0,016 38	$8{,}9_5$	0,015 82	6,0	0,015 68	9,0	0,014 47
9,1	0,017 32	$9{,}7_5$	0,016 29	9,5	0,015 65	8,4	0,015 13	9,6	0,014 40
9,5	0,017 28	9,9	0,016 21	10,0	0,015 47	9,3	0,014 98	10,2	0,014 18
9,6	0,017 27	10,5	0,016 13	10,9	0,015 35	9,7	0,014 87	12,1	0,013 91
9,9	0,017 17	11,8	0,015 85	12,1	0,015 04	$10{,}4_5$	0,014 77	15,0	0,013 33
10,8	0,017 00	12,4	0,015 65	$13{,}4_5$	0,014 77	11,4	0,014 52	$17{,}0_5$	0,012 84
$11{,}6_5$	0,016 72	13,5	0,015 40	15,2	0,014 35	12,5	0,014 26	17,8	0,012 74
12,7	0,016 44	14,4	0,015 23	17,0	0,014 17	13,7	0,013 98	18,5	0,012 64
$13{,}8_5$	0,016 17	$15{,}6_5$	0,014 98	18,5	0,013 72	15,5	0,013 72	$19{,}7_5$	0,012 34
15,0	0,015 97	17,6	0,014 53			17,9	0,013 15		
16,3	0,015 60	18,5	0,014 31			20,0	0,012 84		
17,9	0,015 24	19,7	0,014 06						
19,9	0,014 28								

Die Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte war für die einzelnen benutzten Wellenlängen mit einem mittleren Fehler von etwa 0,3% bestimmt; der mittlere Fehler des gemessenen Winkels 2β betrug etwa 0,2%. Hieraus ergab eine einfache Fehlerrechnung für die aus Δ und β nach § 2 berechnete Phasendifferenz δ einen mittleren Fehler von etwa 0,3%.

In Fig. 2 ist nach den aus der Tabelle entnommenen Werten die Temperaturabhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes von Nitrobenzol graphisch dargestellt, indem die Temperatur t als Abszisse und die zugehörigen Gangunterschiede g als Ordinate aufgetragen sind.

§ 7. Folgerungen aus den Meßergebnissen.

Keine der in Fig. 2 für fünf verschiedene Wellenlängen aufgenommenen Kurven zeigt auch nur angenähert einen anomalen Verlauf der Temperatur-

abhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes des Nitrobenzols; die vor allem in der Nähe des Wolfke-Mazurschen Umwandlungspunktes sehr dicht liegenden Meßpunkte reihen sich vielmehr innerhalb der Meßfehlergrenzen stetig aneinander. Für den elektro-optischen Kerr-Effekt konnte somit das Vorhandensein des von Wolfke und Mazur gefundenen Umwandlungspunktes nicht bestätigt werden.

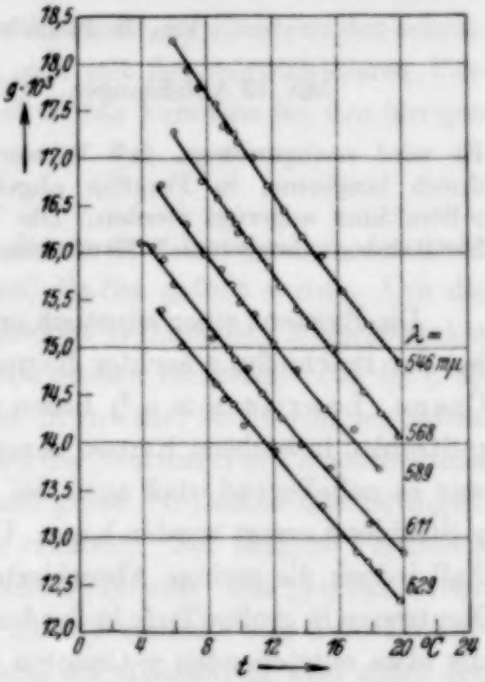


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes von Nitrobenzol.

Das Nichtauffinden desselben kann aber bei der sehr eingehenden Reinigung des von uns verwandten Nitrobenzols keinesfalls auf irgendeine Verunreinigung desselben zurückzuführen sein. Im Gegenteil müssen unsere Meßergebnisse als eine Bestätigung der von den anderen Autoren (vgl. § 1) gemachten Annahme, daß der von Wolfke und Mazur gefundene Umwandlungspunkt auf verunreinigtes Nitrobenzol zurückzuführen ist, angesehen werden. Mit unseren Resultaten sind insbesondere die in § 1 erwähnten Ergebnisse von Trotter[1]) widerlegt; sie stehen dagegen in Übereinstimmung mit dem von König[2]) erhaltenen Befund, daß auch die Temperaturabhängigkeit des Cotton-Mouton-Effektes in der Nähe des Wolfke-Mazurschen Umwandlungspunktes keine Unstetigkeit zeigt.

Herrn Prof. Dr. Szivessy, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich für sein reges Interesse und seine freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus, desgleichen auch den Herren Dr. Cl. Münster und Dr. K. Hedfeld für manchen wertvollen Ratschlag.

Besonders bin ich noch der Helmholtz-Gesellschaft zu Dank verpflichtet, mit deren Mitteln ein Teil der bei dieser Untersuchung benutzten Apparate beschafft worden war.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, August 1935.

---

[1]) H. Trotter, Phys. Rev. **40**, 1052, 1932. — [2]) H. König, Phys. ZS. **19**, 731, 1933.

Erregung von sekundärer γ-Strahlung durch Neutronen.

I. Teil: Allgemeines; Erscheinungen in Paraffin.

Von **R. Fleischmann** in Heidelberg.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1935.)

Es wird nachgewiesen, daß Wasserstoff, Eisen, Kupfer, Cadmium und Blei durch langsame, in Paraffin abgebremste Neutronen zur Aussendung von γ-Strahlung angeregt werden. Die Verhältnisse in Paraffin, insbesondere die Entstehung „langsamer" Neutronen wird auf verschiedenen Wegen verfolgt.

Die Existenz einer künstlich erregbaren Kern-γ-Strahlung wurde zuerst bei der Beschießung leichter Kerne durch α-Strahlen aufgefunden[1]). Nach Crane, Lauritsen u. a.[2]) ließen sich auch mit Protonen und Deuteronen γ-Strahlen in leichten Kernen anregen. Nach der Entdeckung des Neutrons war es naheliegend, daß auch bei Beschießung mit Neutronen eine Kern-γ-Strahlung erregt werden kann. Ungünstig für den Nachweis ist in diesem Fall jedoch die geringe Absorbierbarkeit der Neutronen. Werden nämlich Neutronen in großer Tiefe in der bestrahlten Substanz absorbiert, so können die etwa entstehenden γ-Quanten gar nicht mehr austreten, so daß unter Umständen nur ein geringer Bruchteil der entstehenden γ-Strahlung überhaupt beobachtbar wird.

Bei Neutronen konnte man besonders wichtige Ergebnisse erhoffen, da die Neutronen als ungeladene Teilchen auch in Atomkerne mit hoher Kernladung einzudringen vermögen, wie die von Fermi[3]) gefundene Erzeugung künstlicher Radioaktivität zeigt. Bei Neutronen war bisher nur in einem einzigen Fall die Existenz einer γ-Strahlung aufgefunden worden, nämlich bei Wasserstoff und seinen Verbindungen, insbesondere bei Paraffin[4]). Die Deutungsversuche für den Entstehungsprozeß führten jedoch zu widerspruchsvollen Folgerungen (vgl. Ziff. 13). Durch die im folgenden mitgeteilten Versuche wird die Existenz der Wasserstoffstrahlung bestätigt und gezeigt, daß sie durch „langsame" Neutronen hervorgerufen wird, die ihre kinetische Energie durch Zusammenstoß mit Wasserstoffkernen

---

[1]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930. — [2]) H. R. Crane u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **45**, 63, 226, 345, 493, 1934. — [3]) E. Fermi, Ricerca scientifica **5** [1], 283, 1934; E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segrè, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 483, 1934. — [4]) D. E. Lea, Nature **133**, 24, 1934.

größtenteils verloren haben, wie bereits kurz mitgeteilt wurde[1]). Ferner wird gefunden, daß eine γ-Strahlung durch langsame Neutronen in verschiedenen Elementen angeregt werden kann; für Cd wurde sie inzwischen schon von Fermi und Mitarbeitern[2]) gefunden. Die Eigenschaften der schnellen und der langsamen Neutronen, sowie die der entstehenden γ-Strahlen werden untersucht. Ziff. 1 bis 3 betrifft die Existenz der sekundären γ-Strahlung, Ziff. 4 bis 18 befaßt sich mit den verwickelteren Verhältnissen bei Paraffin, im zweiten Teil wird über Versuche bei den übrigen Stoffen berichtet werden.

1. Versuchsanordnung.

Strahlenquelle. Als Neutronenquelle diente ein Glasröhrchen, das dicht mit Berylliumpulver und mit etwa 80 mC RaEm gefüllt wurde. Um die sehr starke γ-Strahlung der im Gleichgewicht befindlichen Folgeprodukte RaB + C zu schwächen, wurde es in einen großen Bleipanzer von $40 \times 40 \times 40$ cm³ Seitenlänge gelegt, 25 cm von der Stirnwand, 20 cm von den Seiten und 15 cm von der Rückwand entfernt. Da die Neutronen in Pb anscheinend im wesentlichen nur gestreut werden[3]) und große Pb-Dicken durchdringen, ließen sich hohe Neutronenintensitäten erhalten. Bei einigen Versuchen wurden 5 cm an der Stirnseite des Panzers abgebaut. Das geschah, wenn im weiteren Strahlengang dauernd eine Absorberschicht von 5 cm Pb aufgestellt werden mußte. Bei der Schilderung der Anordnung wird unter den ersten 25 oder 20 cm Pb stets dieser Panzer verstanden.

Zählanordnung. Da Kohlenstoff im Gegensatz zu verschiedenen anderen Substanzen (vgl. Ziff. 2) nicht wesentlich zur Strahlung angeregt wird, wurde ein Zählrohr aus Graphit verwendet. Es hatte einen Achsenschnitt von 10×5 cm², war mit Wachs-Kolophoniumkitt gedichtet und mit Luft von 80 mm Hg-Druck gefüllt. Der Zähldraht bestand aus geglühtem Nickeldraht von 0,5 mm Stärke. Es wurde mit rund 2100 Volt negativer Spannung am Gehäuse im Sättigungsbereich des Zählrohres, 120 Volt über der Einsatzspannung betrieben. Als Spannungsquelle dienten Anodenbatterien. Die Zählrohrimpulse wurden einem Dreiröhren-Widerstandsverstärker zugeleitet und mit einem Zählwerk registriert. Meist wurde mit 5- oder 10-Minuten-Perioden gemessen. Das Zählrohr spricht nur auf γ-Strahlen, nicht aber auf Neutronen an. Bei der verwendeten Versuchsanordnung wurden bei 80 mC RaEm + Be im Panzer mit einem mit Paraffin

[1]) R. Fleischmann, Naturwissensch. **22**, 839, 1934. — [2]) E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segrè, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 522, 1935. — [3]) J. Thibaud u. F. Dupré la Tour, C. R. **194**, 1647, 1932; P. Auger, ebenda **196**, 170, 1933.

ausgekleideten Neutronenzählrohr[1]) in der Minute 4,4 Neutronenausschläge beobachtet. Besondere Vergleichsversuche mit Po + Be zeigten, daß das Kohlenzählrohr nur $^1/_{40}$ davon anzeigt, also hier etwa ein Neutron in 9 Minuten. Bei allen Messungen ist der mittlere statistische Fehler angegeben. Alle Intensitäten sind in willkürlichen relativen Einheiten angegeben. Der Nulleffekt des Zählrohrs betrug je nach der Abschirmung 50 bis 100 Stöße in der Minute.

Substanzen. Für die Messungen wurde gewöhnliches technisches Eisen, Blei und Kupfer (hartblank) verwendet. Cadmiumblech war von Th. Schuchardt, Görlitz, bezogen. B_2O_3 war chemisch rein von Merck und wurde im Institut in Formen aus Nickelblech zu Platten geschmolzen. Die Graphitklötze waren reinster „Elektrographit". Das verwendete Paraffin hatte einen Schmelzpunkt von 68 bis 72° und eine Dichte von 0,90. Die B_2O_3-Schichten hatten 3 g/cm² (~ 1,8 cm Dicke).

Aufstellung. Alle Substanzen wurden in Schichten von 40 × 40 cm² Fläche untersucht. Der Abstand Präparat—Zählrohr wurde bei jeder Versuchsreihe so gewählt, daß der Zwischenraum für die größte einzuschiebende Schicht ausreichte. Die Schichten wurden so aufgestellt, daß sie unabhängig von der eingeschobenen Dicke möglichst nahe am Zählrohr begannen (vgl. Fig. 3). Der Nulleffekt wurde jeweils unter möglichst ähnlichen Bedingungen bestimmt und abgezogen. Die eingeschobene oder entfernte Schicht ist unten immer durch „mit oder ohne" bezeichnet.

2. Nachweis der Sekundärstrahlung von Paraffin und anderen Stoffen.

Paraffin. Wurde zwischen Strahlenquelle und Zählrohr eine Paraffinschicht z. B. von 10 cm Dicke eingeschoben, so zeigte sich, daß die Zahl der Stöße im Zählrohr erheblich zunahm, etwa von 100 auf 190 in der Minute. Diese Aufstellung wird als „vorwärts" bezeichnet. Die gleiche Beobachtung war zu machen bei der Aufstellung Strahlenquelle—Zählrohr—Paraffin („rückwärts"). Wasser strahlt fast genau so wie Paraffin.

Es wurde gefunden, daß durch Vorfiltern mit Paraffin die Qualität der auslösenden Primärstrahlung geändert wird. Man erkennt das aus den folgenden Versuchen.

Die Aufstellung ist in Fig. 1 dargestellt. Im Innern des Pb-Panzers befindet sich in einem kleinen Hohlraum das Neutronenpräparat. Bei *b* folgt ein Raum, der bei dem einen Teil der Versuche leer bleibt, bei dem anderen durch Paraffin von 5 cm Dicke ausgefüllt wird. Dann folgt eine 5 cm dicke Pb-Wand, durch welche die γ-Strahlung aus diesem Paraffin.

[1]) H. Becker u. W. Bothe, Naturwissensch. **20**, 757, 1932.

die bei den unten mitgeteilten Versuchen stören würde, größtenteils absorbiert wird. Hinter ihr befindet sich das Zählrohr und hinter diesem werden (bei *a*) Schichten derjenigen Stoffe aufgestellt, die auf Vorhandensein einer sekundären γ-Strahlung geprüft werden sollen. Ohne Präparat im Panzer wurde ein Nulleffekt von 80 Stößen pro Minute beobachtet.

Zunächst wird der Raum bei *b* leer gelassen (keine vorgeschaltete Paraffinschicht). Mit einem Präparat von der Maximalstärke im Panzer betrug die Ausschlagzahl etwa 160, infolge der noch austretenden γ-Strahlung. Wird nun bei *a* eine Wand von 2,3 cm Paraffin als Sekundärstrahler aufgestellt, so beobachtet man eine geringe Erhöhung der Impulszahl auf etwa 166, also eine Steigerung um 6 Teilchen pro Minute. Bei genügender Fortsetzung der Messungen zur Erhöhung der Meßgenauigkeit erkennt man, daß die Steigerung tatsächlich von einer Sekundärstrahlung der Paraffinwand herrührt (vgl. Ziff. 4, Fig. 5; der Punkt der Kurve bei 2,3 cm Paraffin entspricht der gleichen Aufstellung).

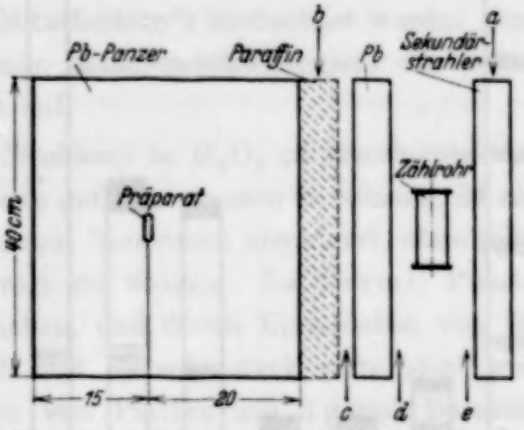


Fig. 1. Versuchsanordnung für den Nachweis der sekundären γ-Strahlung.

Für den nächsten Versuch schiebt man bei *b* als Vorschaltschicht 5 cm Paraffin ein. Zuerst wird wieder ohne Paraffin als Sekundärstrahler bei *a* gemessen; man erhält eine Ausschlagszahl von 200. Diese Erhöhung gegenüber dem vorigen Wert von 160 ohne vorgeschaltetes Paraffin bei *b* rührt hauptsächlich von der Erregung von γ-Strahlung in der Pb-Wand zwischen *c* und *d* her (über die Existenz der Pb-Strahlung siehe Ziff. 3). Stellt man jetzt wieder 2,3 cm Paraffin bei *a* hinter das Zählrohr, so erhält man 254 Ausschläge; die Steigerung beträgt also 54 Teilchen/min. Die Vermehrung der Stoßzahl, die von der Aufstellung der 2,3 cm Paraffin hinter dem Zählrohr verursacht wird, also die Intensität der sekundären γ-Strahlung aus Paraffin bei *a*, ist jetzt viel größer geworden. Das ist verwunderlich, weil durch Einschieben eines Paraffinfilters bei *b* ein erheblicher Bruchteil der Neutronen vom Sekundärstrahler bei *a* abgehalten werden sollte.

Das Ergebnis lautet also: Mit Paraffin vorgefilterte Neutronen erregen starke Sekundärstrahlung, nicht vorgefilterte aber nur schwache. Die wirkliche Ursache für die Erhöhung liegt in dem Umstand, daß ein Teil

der Neutronen beim Durchgang durch Paraffin den größten Teil der kinetischen Energie verliert und daß erst die langsamen Neutronen γ-Strahlung zu erregen vermögen. Das wird durch die unten mitgeteilten Versuche bewiesen werden (vgl. Ziff. 4 und 13). Es wird sich herausstellen, daß die verlangsamten Neutronen deshalb eine größere Wirksamkeit besitzen, weil eine Anlagerung des Neutrons (Einbau in den getroffenen Kern) die Veranlassung zur γ-Strahlung gibt.

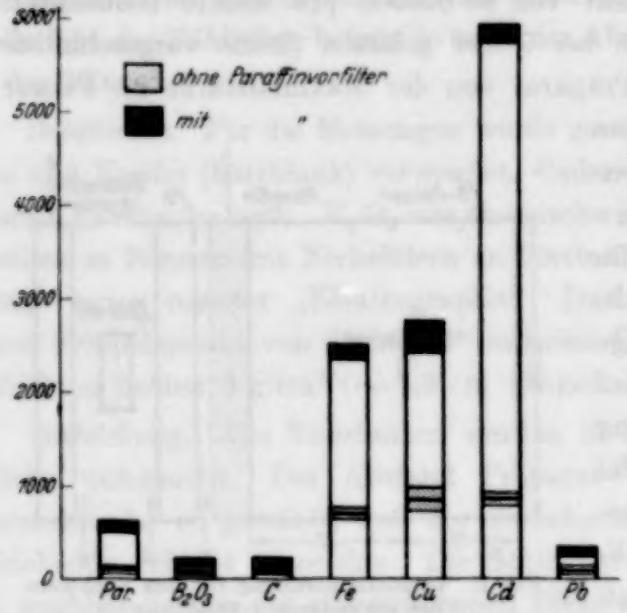


Fig. 2. Intensität der sekundären γ-Strahlung: schwarz ausgefüllt mit, schraffiert ohne vorgeschaltete Paraffinschicht.

Andere Stoffe. Man kann die Versuche wiederholen, indem man bei *a* andere Stoffe aufstellt. Schon *ohne Paraffinvorschaltung bei b* findet man bei 5 cm Fe, 5 cm Cu, 0,1 cm Cd eine sekundäre γ-Strahlung, bei 10 cm C und 1,8 cm B_2O_3 aber nicht. Die Erhöhung der Ausschlagszahl durch Aufstellen der Substanzen bei *a*, also die sekundäre γ-Strahlung dieser Substanzen ist in Fig. 2 eingetragen und der Fehlerbereich schraffiert.

Schaltet man nun bei b 5 cm Paraffin vor und mißt die Sekundärstrahlung nochmals, so erhält man eine weitaus größere Wirkung bei allen Stoffen. In Fig. 2 wurden auch diese Werte eingetragen und der Fehlerbereich schwarz ausgefüllt. Unter diesen Umständen ist die Existenz einer Sekundärstrahlung bei Fe, Cu, Cd, Pb und Paraffin sichergestellt. Bei B_2O_3 und C ist sie noch fraglich, zumal unbekannt ist, welcher Bruchteil der vom Panzer ausgehenden γ-Strahlung von den aufgestellten Substanzen nach rückwärts gestreut wird und so eine schwache Sekundärstrahlung vortäuscht. Auch Holz (Tischplatten usw.) wird zur γ-Strahlung angeregt, entsprechend dem im Holz chemisch gebundenen Wasserstoff. Für die kleinen Änderungen des Zählrohrnulleffektes infolge der Aufstellung der Schichten (Abschirmung der diffusen Zimmerstrahlung) sind jeweils die erforderlichen Korrektionen angebracht, die nach Entfernen des Präparates aus dem Panzer gesondert bestimmt wurden.

Das Auftreten starker Strahlung erst hinter Paraffin zeigt, daß die erregende Strahlung in *allen* diesen Fällen aus verlangsamten Neutronen besteht. Über den Geschwindigkeitsbereich, der dabei wirksam ist, lassen sich vorerst keine Angaben machen. Es ist wahrscheinlich, daß die schwache Sekundärstrahlung ohne Paraffinvorschalten durch „langsame" Neutronen erzeugt wird, die schon vom Präparat selbst ausgesandt werden. Die Erregung einer Kern-γ-Strahlung durch langsame Neutronen ist vollkommen analog zur Erzeugung radioaktiver Atomkerne durch bloße Addition eines Neutrons, wie sie von Fermi und Mitarbeitern[1]) beobachtet wurde. Auch dieser Vorgang tritt erst bei kleiner Relativgeschwindigkeit der beiden Stoßpartner mit großer Häufigkeit auf.

3. Möglichkeit, die auslösende Strahlung in B_2O_3 *zu absorbieren.* Um die Wirkung der langsamen Neutronen getrennt messen zu können, ist eine Substanz erforderlich, die die langsamen Neutronen absorbiert, ohne selbst zu einer Sekundär-γ-Strahlung erregt zu werden. Da Fermi, Pontecorvo und Rasetti[2]) gefunden haben, daß durch Einschieben von Bor die künstliche Aktivierung von Rh und Ag sehr stark vermindert wird, wurde versucht, durch Einschalten von Platten aus 3 g/cm² Borsäureanhydrid (B_2O_3), das sich nach Ziff. 2 als praktisch frei von γ-Strahlung erweist, die erregende Strahlung zu absorbieren. B_2O_3 erscheint auch besonders deshalb geeignet, weil es als leichtatomiger Stoff die γ-Strahlung nur wenig absorbiert. Zur Prüfung wurde in der Aufstellung der Fig. 1 die Intensität der erregten Fe- oder Cd-Strahlung hinter verschiedenen B_2O_3-Absorbern bestimmt. Die Intensität der Fe- oder Cd-Strahlung wird mit oder ohne Fe (Cd) hinter dem Zählrohr durch den Unterschied der Stoßzahl des Zählrohres gemessen.

Die Reihenfolge der Substanzen vom Präparat an war wie in Fig. 1: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, 5 cm Pb, B_2O_3-Schichten verschiedener Dicke bei *d*, Zählrohr, mit oder ohne Fe (Cd) bei *a*. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Intensität der γ-Strahlung bei verschiedenen Absorbern für die auslösende Neutronenstrahlung.

Absorber in g/cm² B_2O_3	0 bei *d*	1,5 bei *d*	3 bei *d*	3 zwischen Zählrohr und Fe bei *e*
Fe-γ-Strahlung . .	2615 ± 162	915 ± 137	515 ± 135	— 29 ± 138
Cd-γ-Strahlung . .	3502 ± 104	196 ± 84	140 ± 82	

[1]) E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segrè. Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 483, 1934. — [2]) E. Fermi, B. Pontecorvo u. F. Rasetti, Ric. Scient. **5** [2], Nr. 9 bis 10, 1934.

Man sieht, daß der Hauptteil der erregenden Strahlung schon durch 1,5 g/cm² B_2O_3 absorbiert wird. Durch 3 g/cm² wird die Strahlung kaum stärker herabgesetzt. Spätere Erfahrungen und der Versuch mit Aufstellung des B_2O_3 zwischen Zählrohr und Fe bei *c* deuten darauf hin, daß mindestens ein Teil der hinter 3 g/cm² B_2O_3 noch beobachteten Strahlung von langsamen Neutronen erregt wird, die von den Zimmerwänden aus allen Richtungen des Raumes zurückgestreut werden. Es ist außerdem möglich, daß der in Fe oder Cd wirksame Geschwindigkeitsbereich und der durch B_2O_3 anomal absorbierbare nicht ganz übereinstimmen. Auch wenn man analoge Versuche ausführt, aber die künstliche Radioaktivität zum Nachweis der „langsamen" Neutronen verwendet, braucht nicht stets der gesamte wirksame Geschwindigkeitsbereich durch B_2O_3 absorbiert zu werden. Möglicherweise lassen sich mit geeigneten Schichten selektive Geschwindigkeitsfilter herstellen.

Die Wirkung der B_2O_3-Platten zeigt besonders deutlich noch folgender Versuch, der die Existenz der Pb-γ-Strahlung beweist. Man benutzt die Anordnung Fig. 1 mit 5 cm Paraffin bei *b*, aber ohne Sekundärstrahler bei *a*. Durch Einschieben von 3 g/cm² B_2O_3 bei *c* wird die Stoßzahl des Zählrohrs beträchtlich herabgesetzt. Das rührt vom Ausbleiben der Pb-γ-Strahlung aus der Schicht zwischen *c* und *d* her. Einschieben von B_2O_3 bei *d* ist fast ohne Einfluß. Die Intensität ohne Abzug des Nulleffektes bei verschiedener Reihenfolge der Schichten zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Intensität der Strahlung ohne Abzug des Nulleffektes beim Einschieben von B_2O_3 zur Absorption der langsamen γ-Strahlung in Pb erregenden Neutronen.

Aufstellung						Intensität
20 cm Pb,	5 cm Paraffin,	—	5 cm Pb,	—	Zählrohr	330,7 ± 5,8
20 cm Pb,	5 cm Paraffin,	—	5 cm Pb,	B_2O_3,	„	347,5 ± 6,0
20 cm Pb,	—	—	5 cm Pb,	—	„	282,9 ± 5,3
20 cm Pb,	5 cm Paraffin,	B_2O_3,	5 cm Pb,	—	„	271,4 ± 5,2

Im Falle der ersten beiden Zeilen der Tabelle 2 wird Pb-γ-Strahlung erregt, bei den Zeilen 3 und 4 jedoch nicht. Im Falle der Zeile 2 durchsetzt die Pb-γ-Strahlung die B_2O_3-Schicht praktisch ungeändert. Im Falle der Zeile 4 entstehen zwar langsame Neutronen in Paraffin, werden aber durch die B_2O_3-Schicht vom Pb ferngehalten. Die näherungsweise Gleichheit von Zeile 3 und 4 zeigt auch, daß der größte Teil der Paraffin-γ-Strahlung durch die 5 cm dicke Pb-Schicht vom Zählrohr ferngehalten wird.

Bei allen folgenden Versuchen wurden die langsamen Neutronen durch Einschieben von B_2O_3-Platten von Stoffen, die unerwünscht strahlen

könnten, möglichst abgehalten. Außerdem wurde ein Kohlezählrohr und eine ganz leichte Tischplatte aus 6 mm starkem Sperrholz verwendet, um störende Sekundärwirkungen zu vermeiden. Bei früher mitgeteilten Messungen[1]) war das noch nicht der Fall.

Wenn im folgenden von „langsamen" Neutronen gesprochen wird, so sind darunter die durch 3 g/cm² B_2O_3 absorbierbaren Neutronen zu verstehen, soweit nichts anderes vermerkt ist. Ihre Wirkung wird stets durch eine Differenzbildung ermittelt, wobei sich die Aufstellungen, abgesehen vom B_2O_3-Absorber, nicht unterscheiden.

4. Paraffin-γ-Strahlung in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Werden an der Stirnseite des Panzers Paraffinschichten von zunehmender Dicke

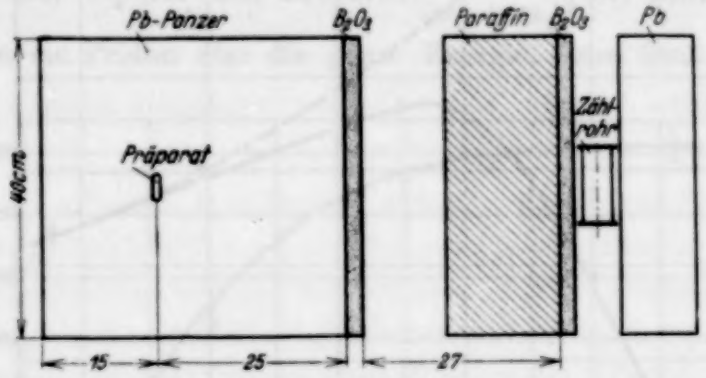


Fig. 3. Beispiel einer Versuchsanordnung.
Bestimmung der Anstiegskurve der Paraffin-γ-Srahlung „vorwärts".

aufgestellt (0 bis 26 cm), so erhält man die „Anstiegskurve der Paraffin-γ-Strahlung vorwärts". Die Anordnung ist in Fig. 3 dargestellt, die Aufstellung war: 25 cm Pb (Panzer), B_2O_3, 0 bis 26 cm Paraffin, B_2O_3, Zählrohr, 10 cm Pb zur Verminderung des Nulleffektes. Die B_2O_3-Platten dienen dazu, die Erregung von Pb-γ-Strahlung durch langsame Neutronen zu vermeiden. Das Ergebnis der Messung zeigt Fig. 4. Die γ-Intensität steigt beschleunigt mit der Schichtdicke an, erreicht einen Höchstwert bei etwa 12 cm Paraffin und fällt dann wieder ab.

Bekanntlich verläuft die Intensität J einer Sekundärstrahlung mit dem Absorptionskoeffizienten μ_2, die durch eine Primärstrahlung vom Absorptionskoeffizienten μ_1 erzeugt wird, in Abhängigkeit von der Dicke x der sekundärstrahlenden und absorbierenden Schicht, nach der Funktion:

$$J(x) = \int_0^x C\, e^{-\mu_1 \xi} \cdot e^{-\mu_2 (x-\xi)}\, \mathrm{d}\xi = C \cdot \frac{e^{-\mu_2 x} - e^{-\mu_1 x}}{(\mu_1 - \mu_2)}.$$

[1]) R. Fleischmann, Naturwissensch. **22**, 839, 1934.

Der kleinere unter den Absorptionskoeffizienten ergibt sich aus dem Endabfall der Kurve. Für genügend große x ist dort nur die eine e-Funktion maßgebend. Aus Fig. 4 ergibt sich entsprechend der punktierten Kurve $\mu_2 = 0{,}045\ \mathrm{cm}^{-1}$. Extrapoliert man diese nach rückwärts, so entspricht der Abstand zwischen ihr und der gemessenen Kurve der e-Funktion mit dem größeren Absorptionskoeffizienten. Man findet aus Fig. 4 etwa $\mu_1 = 0{,}23\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der Verlauf von 0 bis 3 cm Paraffindicke bleibt vorerst außer acht. Die Funktion $J(x)$ geht in sich selbst über, wenn μ_1 und μ_2 vertauscht werden; man kann also aus der Anstiegskurve allein die beiden

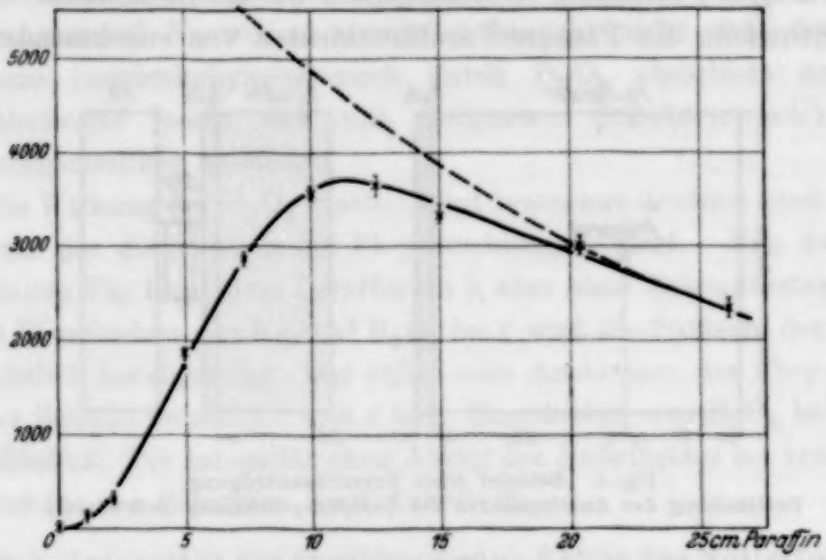


Fig. 4. Anstiegskurve der Paraffin-γ-Strahlung „vorwärts".

Koeffizienten nicht der primären oder sekundären Strahlung zuordnen. Nun werden aber nach Dunning und Pegram[1]) Neutronen ähnlicher Herkunft in Paraffin mit einem Absorptionskoeffizienten von etwa $0{,}185\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Halbwertdicke 3,75 cm) geschwächt; es besteht daher kein Zweifel, daß die γ-Strahlung den kleineren Absorptionskoeffizienten besitzt. Damit ist gerechtfertigt, daß μ_1 der Absorbierbarkeit der Neutronen, μ_2 der der γ-Strahlung zugeordnet wird.

Besonders zu besprechen ist der beschleunigte Anstieg am Anfang der Kurve. Sein Vorhandensein zeigt, daß zwischen primären Neutronen und γ-Strahlung noch eine „Zwischenstrahlung" eingeschaltet ist. Die Rolle einer solchen Zwischenstrahlung spielen verlangsamte Neutronen. Die primären schnellen Neutronen durchlaufen eine gewisse Paraffindicke und verlieren durch elastische Zusammenstöße mit Wasserstoffkernen den

[1]) J. R. Dunning u. G. B. Pegram. Phys. Rev. **45**. 586. 1934.

größten Teil ihrer kinetischen Energie. Erst die verlangsamten Neutronen erregen dann die γ-Strahlen, indem sie sich mit H^1 zu H^2-Kernen vereinigen. Die verschiedenen Strahlenarten haben dann in Abhängigkeit von der Paraffindicke für kleine Paraffindicken bis auf einen Faktor in erster Näherung folgenden Intensitätsverlauf: Schnelle Neutronen $e^{-\mu_1 x}$ oder genähert $1 - \mu_1 x$ (vgl. Ziff. 5); langsame Neutronen $\mu_1 x$ (vgl. Ziff. 8); γ-Strahlung $\frac{1}{2}\mu_1 x^2$ (vgl. Fig. 4).

Die Verlangsamung der Neutronen geschieht zweifellos nach den Gesetzen der klassischen Mechanik gemäß Energie- und Impulssatz. Ein stoßendes Neutron (Masse m_1) gibt bei zentralem Stoß gegen ein Teilchen von der Masse m_2 nur den Bruchteil $\frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$ der Energie ab, beim Stoß gegen ein Proton also die ganze Energie, beim Stoß gegen einen

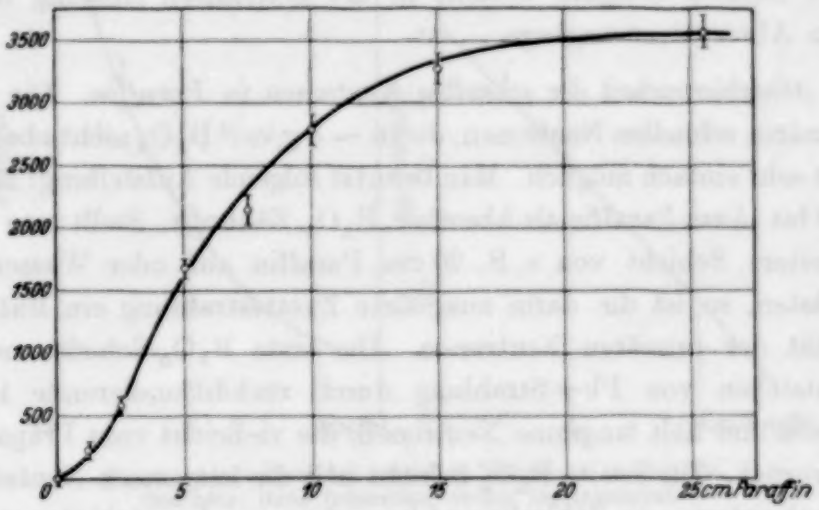


Fig. 5. Anstiegskurve der Paraffin-γ-Strahlung „rückwärts".

Pb-Kern rund $^1/_{52}$. Versuche, die im zweiten Teil mitgeteilt werden, zeigen, daß die Neutronen beim Durchgang durch 20 cm Pb überhaupt noch nicht so stark abgebremst werden, daß sie γ-Strahlung auszulösen vermögen.

Weiter wurde die Intensität der Paraffin-γ-Strahlung in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgenommen, wenn das Paraffin *hinter* dem Zählrohr aufgestellt wird; man erhält so die „Anstiegskurve rückwärts". Die Aufstellung war: 25 cm Pb, Zählrohr, B_2O_3, 0 bis 26 cm Paraffin. Fig. 5 zeigt das Ergebnis. Die Kurve steigt zuerst beschleunigt an, erreicht einen Wendepunkt bei 4 bis 5 cm und geht in einen Sättigungsverlauf über. Der Umstand, daß der Höchstwert erst in der Gegend von 25 cm erreicht wird, zeigt, daß manche Neutronen noch bis dorthin gelangen. Der beschleunigte An-

stieg am Anfang wird wieder dadurch verursacht, daß die Neutronen erst verlangsamt werden müssen, bevor sie γ-Strahlung auszulösen vermögen.

Würde man nur mit einer primären und sekundären Strahlung mit den Absorptionskoeffizienten μ_1 und μ_2 rechnen können, ohne Rücksicht auf die langsamen Neutronen, so hätte die Anstiegskurve die Form

$$\int_0^x C \cdot e^{-\mu_1 \xi} - e^{-\mu_2 \xi} \, d\xi = \frac{C}{\mu_1 + \mu_2} \{1 - e^{-(\mu_1 + \mu_2)x}\}.$$

Die Steilheit des Anstiegs wäre dann durch $\mu_1 + \mu_2$ bestimmt. Aus der Kurve leitet man für den Abstand von der horizontalen Asymptote eine Halbwertdicke von 3,22 cm ab, also $\mu_1 + \mu_2 = 0{,}215$ cm^{-1}. Wegen der Wirksamkeit nur der langsamen Neutronen haben alle in dieser Ziffer abgeleiteten Absorptionskoeffizienten nur näherungsweise Gültigkeit.

Die nächste Aufgabe besteht in der getrennten Messung der überlagerten Absorptionsvorgänge.

5. Absorbierbarkeit der schnellen Neutronen in Paraffin. Die Messung der primären schnellen Neutronen, die in ~ 3 g/cm^2 B_2O_3 nicht absorbierbar sind, ist sehr einfach möglich. Man benutzt folgende Aufstellung: 25 cm Pb, B_2O_3, 0 bis 15 cm Paraffin als Absorber, B_2O_3, Zählrohr. Stellt man dahinter eine weitere Schicht von z. B. 20 cm Paraffin auf oder Wasser in Zn-Blechkästen, so ist die darin ausgelöste Zusatzstrahlung ein Maß für die Intensität der primären Neutronen. Die erste B_2O_3-Schicht verhindert das Entstehen von Pb-γ-Strahlung durch rückdiffundierende langsame Neutronen und hält langsame Neutronen, die vielleicht vom Präparat ausgehen, zurück. Die zweite B_2O_3-Schicht hält die langsamen Neutronen des Paraffinabsorbers vom Zählrohr und besonders von dem dahinter stehenden Wasser ab. Der Unterschied mit oder ohne Wasser rührt ausschließlich von den schnellen Neutronen her, die Paraffin und B_2O_3 durchdrungen haben. Diese werden im Wasser durch Zusammenstöße mit H-Kernen verlangsamt und erzeugen dann γ-Strahlen. Die Veränderung des Nulleffektes durch veränderte Abschirmung der diffusen Zimmerstrahlung beim Aufstellen der Wasserkästen wurde berücksichtigt.

Fig. 6 zeigt das Ergebnis der Messungen. Die schnellen Neutronen besitzen eine Halbwertdicke von 3,3 cm Paraffin und einen Absorptionskoeffizienten $\mu = 0{,}21$ cm^{-1}. Dieser genauere Wert stimmt mit dem vorläufigen von 0,23 cm^{-1} in Ziff. 4 und mit der dort herangezogenen Messung von Dunning und Pegram (0,185 cm^{-1}) befriedigend überein. In analoger Weise wurde das Absorptionsvermögen einer weiteren B_2O_3-Schicht für

schnelle Neutronen als Korrektionsgröße für andere Zwecke bestimmt. Die Schicht von 3 g/cm² absorbierte 12,5%.

6. Absorbierbarkeit der Wasserstoff-γ-Strahlung in Pb *und* Al. Es wird in dieser Ziffer von γ-Strahlung des Wasserstoffs, nicht von der des Paraffins (C_nH_{2n+2}) gesprochen, weil die Messungen so ausgeführt wurden, daß eine eventuelle Kohlenstoffstrahlung durch Differenzbildung herausfällt.

Die Messung der Absorbierbarkeit einer durch Neutronen ausgelösten γ-Strahlung setzt voraus, daß im Absorber keine weiteren γ-Strahlen entstehen. Das läßt sich bei den meisten Stoffen durch Einschieben von B_2O_3 erreichen. Die Absorption im Paraffin zu messen ist aber trotzdem nicht

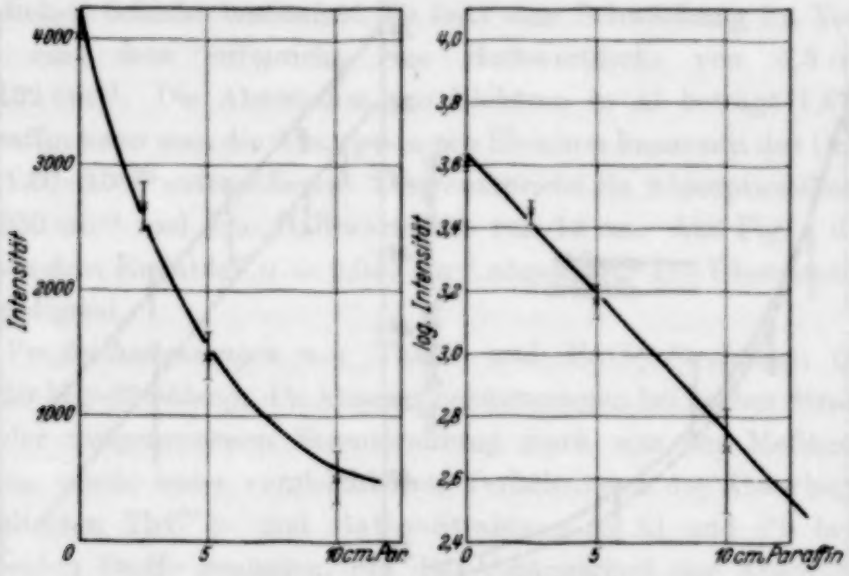


Fig. 6. Absorption der schnellen Neutronen in Paraffin.
Ordinate: links Intensität, rechts log Intensität.

möglich, weil die schnellen Neutronen, die B_2O_3 durchdringen, im Paraffinabsorber selbst verlangsamt werden und nach ihrer Verlangsamung neue Strahlung erzeugen würden. Man kann aber aus Messungen in Pb und Al mit genügender Sicherheit die Absorbierbarkeit in Paraffin extrapolieren.

Mindestens der größte Teil der Strahlung des Paraffins stammt aus dem Wasserstoff. Will man die Absorbierbarkeit der Wasserstoffstrahlung allein bestimmen, so besteht einerseits die Schwierigkeit, daß Kohlenstoff möglicherweise eine schwache untermischte Strahlung ergibt. Würden ferner die Messungen so ausgeführt, daß mit oder ohne strahlende Paraffinschicht gemessen wird, so würde andererseits ein Fehler durch die geringere Abschirmung der diffusen Zimmerstrahlung bei entferntem Paraffin eintreten. Beide Schwierigkeiten umgeht man, wenn bei der Bestimmung des Null-

effektes an Stelle des weggenommenen Paraffins elektronenäquivalente Schichten von Graphit aufgestellt werden. Bei der Vorwärtsmessung wurden daher 10 cm Paraffin durch 7,5 cm Graphit ersetzt, bei der Rückwärtsmessung 15 cm Paraffin durch 10 cm Graphit, während einander genau 14,3 cm Paraffin und 10 cm Graphit entsprechen würden. Auf diese Weise bleibt die Abschirmung der Raumstrahlung unverändert, und eine eventuelle Kohlenstoffstrahlung fällt durch Differenzbildung heraus. Es wird also die reine γ-Strahlung des Wasserstoffs gemessen.

Die Absorbierbarkeit wurde in Pb in der Vorwärts- und Rückwärtsrichtung bestimmt, in Al nur in der Vorwärtsrichtung. Bei der Vorwärts-

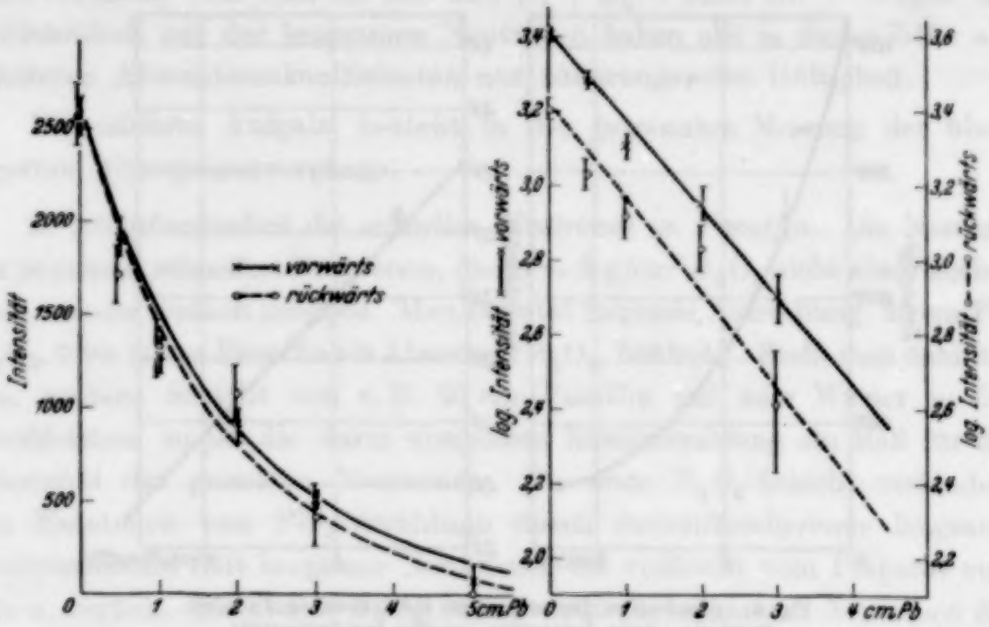


Fig. 7. Absorption der H-γ-Strahlung in Pb. Ordinate: links Intensität, rechts log Intensität.

messung war die Anordnung folgendermaßen: 25 cm Pb, B_2O_3, 10 cm Paraffin, B_2O_3, Absorber (0 bis 5 cm Pb oder 10 cm Al), Zählrohr, 10 cm Pb zur Verminderung des Nulleffektes. Bei der Rückwärtsmessung wurde folgende Anordnung verwendet: 25 cm Pb, B_2O_3, Zählrohr, Absorber (0 bis 5 cm Pb), B_2O_3, 15 cm Paraffin. Der abzuziehende Nulleffekt wurde — wie oben — bestimmt, indem bei der gleichen Aufstellung, Kohle statt Paraffin aufgestellt wurde.

Fig. 7 zeigt die Ergebnisse der Messungen in Pb. Der Absorptionskoeffizient in Pb ergibt sich aus der Vorwärtsmessung zu $\mu = 0{,}530\ \text{cm}^{-1}$ (Halbwertdicke 1,31 cm), aus der Rückwärtsmessung zu $\mu = 0{,}582\ \text{cm}^{-1}$ (Halbwertdicke 1,195 cm). Der Rückwärtswert erscheint etwas größer,

weil beim Einschieben von Pb zwischen Zählrohr und Paraffin bereits die auf das Paraffin treffenden Neutronen geschwächt werden. Sei μ' der Absorptionskoeffizient für Neutronen in Pb, μ der für die H-γ-Strahlung in Pb, dann ist die Intensität der nach rückwärts austretenden auf das Zählrohr treffenden H-γ-Strahlung bei der Pb-Schichtdicke x proportional zu $e^{-\mu' x} \cdot e^{-\mu x}$. Aus der Rückwärtsbeobachtung erhält man also $\mu' + \mu$. Aus Messungen, die zu Ziff. 5 analog sind, wurde gefunden, daß $\mu' = 0{,}045\ \mathrm{cm}^{-1}$ zu setzen ist. Die Rückwärtsmessung liefert also $\mu = 0{,}537\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Absorbierbarkeit der H-γ-Strahlung für die Vorwärts- und Rückwärtsrichtung ist daher gleich; die Absorbierbarkeit pro Elektron in Pb beträgt $1{,}95 \cdot 10^{-25}$. Bei Al wurde nur die Absorption in einer 10 cm dicken Schicht bestimmt. Es tritt eine Schwächung im Verhältnis 1 : 3,73 ein; dem entspricht eine Halbwertdicke von 5,3 cm und $\mu = 0{,}132\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Absorption pro Elektron in Al beträgt $1{,}67 \cdot 10^{-25}$. Für Paraffin kann man die Absorption pro Elektron linear mit der Ordnungszahl zu $1{,}60 \cdot 10^{-25}$ extrapolieren. Dem entspricht ein Absorptionskoeffizient $\mu = 0{,}050\ \mathrm{cm}^{-1}$ und eine Halbwertdicke von 14 cm. Aus Fig. 4 wurde in Ziff. 4 aus dem Endabfall $\mu = 0{,}045\ \mathrm{cm}^{-1}$ abgeleitet. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

7. *Vergleichsmessungen mit* ThC″- *und* RaC-γ-*Strahlung; Quantenenergie der* H-γ-*Strahlung.* Da Absorptionsmessungen bei harten Strahlungen wegen der mitgemessenen Streustrahlung stark von der Meßanordnung abhängen, wurde unter vergleichbaren Verhältnissen die Absorbierbarkeit der gefilterten ThC″-γ- und RaC-γ-Strahlung in Al und Pb bestimmt. Diese beiden Stoffe genügten, um die Abhängigkeit der Absorption pro Elektron von der Ordnungszahl hinreichend festzulegen. Als Quelle für ThC″-Strahlung diente altes Th-Salz in sechs Glasröhrchen von 40 cm Länge, befestigt an einem Holzbrettchen von $40 \times 40\ \mathrm{cm}^2$ hinter 5 cm Pb als Vorfilter, bzw. RaEm im Gleichgewicht mit ihren Folgeprodukten in einem zickzackförmigen Glasrohr hinter 10 cm Pb. Der Strahler war also flächenhaft wie bei den obigen Messungen. Die gefilterte Strahlung von Th rührt zu etwa 20 % von MsTh und zu ungefähr 80 % von ThC″ her. Es wurde die Absorbierbarkeit in 3 cm Pb und 10 cm Al bestimmt. Die Anordnung war: Leerer Panzer, mit oder ohne Th-(RaEm-Strahler), 5 (10) cm Pb als Vorfilter Absorber, Zählrohr, 10 cm Pb. Unter Annahme exponentiellen Abfalls ergab sich für Th in Pb $\mu = 0{,}48$, und in Al $\mu = 0{,}064\ \mathrm{cm}^{-1}$, für RaEm (RaC) hinter 10 cm Pb in Pb $\mu = 0{,}46$ und in Al $\mu = 0{,}10\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Die in dieser und der vorigen Ziffer gefundenen Absorptionskoeffizienten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Man erkennt, daß sich der Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Quantenenergie in Al viel stärker ändert als in Pb; dies ist bekanntlich eine Folge der γ-Strahlabsorption unter Bildung von Elektronenzwillingen, die stark mit der Ordnungszahl ansteigt[1]). Zur Bestimmung der Quantenenergie wird man nur die Absorbierbarkeit in Al heranziehen. Die Quantenenergie ist für die durch 10 cm Pb gefilterte Strahlung von RaC $= 2{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt[2]), für Strahlung von ThC'' $= 2{,}65 \cdot 10^6$ e-Volt zu setzen. Für die H-Strahlung kann man linear interpolieren und erhält $1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt.

Tabelle 3. Absorptionskoeffizienten verschiedener Strahlung in cm^{-1}.

γ-Strahlung	Absorber	
	Al	Pb
RaC durch 10 cm Pb als Filter .	0,10 $\pm$ 0,0025	0,46
ThC'' durch 5 cm Pb als Filter .	0,064 $\pm$ 0,0035	0,48
H	0,132 $\pm$ 0,0047	0,53

8. Intensität der austretenden langsamen Neutronen in Abhängigkeit von der Paraffindicke. Durch die in Ziff. 2, 3, 4 mitgeteilten Versuche wurde die Existenz langsamer in B_2O_3 anomal absorbierbarer Neutronen als notwendige Zwischenstufe für die Erzeugung der γ-Strahlung erkannt. Zur vollständigen Deutung der Anstiegskurve der Paraffin-γ-Strahlung ist es noch nötig, die Intensität der langsamen Neutronen in Abhängigkeit von der Paraffindicke für sich zu bestimmen. Man benutzt dazu folgende Aufstellung: 25 cm Pb, B_2O_3 (*a*), 0 bis 10 cm Paraffin, B_2O_3 (*b*), Zählrohr, 10 cm Wasser. Gemessen wird der Unterschied mit oder ohne B_2O_3 (*b*). Wirksam sind die langsamen in B_2O_3 (*b*) absorbierbaren Neutronen; die durch sie im Wasser erregte γ-Strahlung wird bestimmt.

Die Messung ist nicht ganz einwandfrei. Im Wasser werden nämlich die schnellen Neutronen verlangsamt und diffundieren zum Teil auch nach rückwärts. Durch Verwendung einer sehr dünnen Wasserschicht läßt sich das nicht vermeiden, weil dann auch die erregte γ-Strahlung sehr schwach würde. Beim Entfernen des B_2O_3 (*b*) treffen aber die rückwärts diffundierenden langsamen Neutronen auf die Paraffinschicht und erzeugen dort γ-Strahlen. Diese zusätzliche Wirkung ist nicht proportional der zu messenden Intensität, sondern proportional zur Intensität der schnellen Neutronen, die das Paraffin

[1]) L. Meitner u. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931. — [2]) L. Meitner u. H. Hupfeld, ebenda **75**, 705, 1932.

durchdrungen haben, wie aus Ziff. 12 hervorgeht. Weiter zeigt sich, daß bei großem Abstand zwischen Strahler und Zählrohr, wie er zur Messung bis 25 cm Paraffin erforderlich wäre, eine zusätzliche γ-Intensität vorhanden ist, die von langsamen, von den Zimmerwänden zurückgestreuten Neutronen herrührt. Das Ergebnis für kleinere Paraffindicken zeigt Fig. 8. Die Kurve steigt zuerst nahezu linear an, die langsamen Neutronen entstehen in erster Näherung proportional mit der Paraffindicke. Der leicht beschleunigte Anstieg rührt vermutlich vom Einfluß vielfacher Streuung her. Das Maximum bei etwa 5 cm beweist, daß der Höchstdiffusionsweg wenig über 5 cm beträgt. Die Halbwertdicke ist auf 2,5 cm zu schätzen.

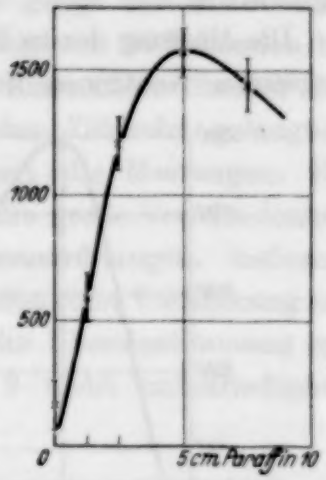


Fig. 8. Anstiegskurve der langsamen Neutronen (vorwärts), nachgewiesen mit γ-Strahlung aus Wasser.

Die Entstehung langsamer nach *rückwärts* austretender Neutronen läßt sich mit Paraffin oder Wasser und Borsäure kaum verfolgen. Sie wird in der folgenden Ziffer auf anderem Wege bestimmt.

Die Beobachtungen werden in Ziff. 11 diskutiert.

9. Intensitätsverlauf der austretenden langsamen Neutronen mit Hilfe von Cd. Ein besseres Verfahren erhält man, wenn man zum Nachweis der langsamen Neutronen ein zur Strahlung erregbares Metall, etwa Cd, verwendet. In diesem Fall sind unter „langsamen" Neutronen die in Cd γ-Strahlung erregenden verstanden. Die Aufstellung war die folgende: 25 cm Pb, B_2O_3, 0 bis 25 cm Paraffin, mit oder ohne 0,1 cm Cd, B_2O_3, Zählrohr, 10 cm Pb. Eine Störung durch diffuse Neutronen ist hier fast unmöglich. Messungen bis 25 cm Paraffin zeigt Fig. 9. Auch hier beobachtet man ein Maximum bei 5 cm Paraffin. Die Halbwertdicke für langsame Neutronen ist aus der Steilheit des Anstiegs wiederum auf 2,5 cm Paraffin zu schätzen. Der Abfall hinter 10 cm wird allein durch die Absorbierbarkeit der schnellen Neutronen bestimmt, weil Sättigung mit langsamen Neutronen eingetreten ist. Man erhält daraus $\mu = 0{,}215\ \mathrm{cm}^{-1}$ Paraffin für die schnellen Neutronen in guter Übereinstimmung mit Ziff. 5. Bemerkenswert ist die stärkere Krümmung am Anfang (siehe Ziff. 11). Der Unterschied gegenüber Ziff. 4 besteht darin, daß hier nur die aus Paraffin *austretenden* langsamen Neutronen wirksam sind, dort aber alle im Innern der gesamten Paraffinschicht vorhandenen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß die Absorbierbarkeit der *schnellen* Neutronen in Fig. 4 den Anstieg,

in Fig. 9 aber den Abfall bestimmt. Der kleinere der in Frage kommenden Absorptionskoeffizienten bestimmt stets den Abfall, der größere den Anstieg (vgl. Ziff. 4).

Die Messung der in Paraffin entstehenden und *rückwärts* austretenden langsamen Neutronen geschieht mit folgender Aufstellung: 25 cm Pb,

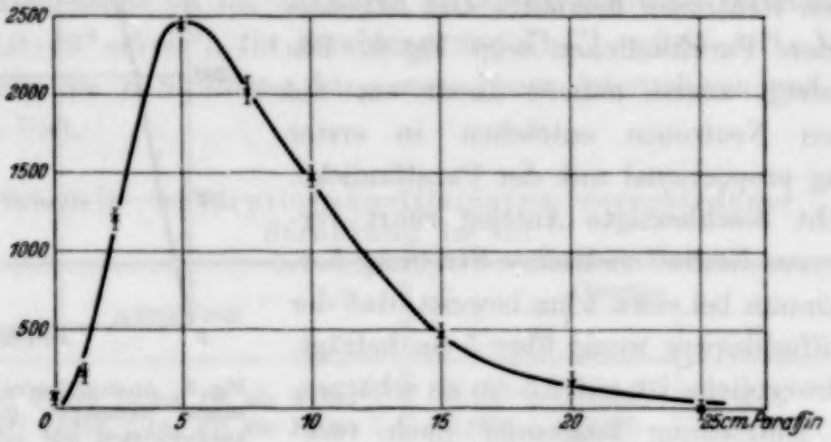


Fig. 9. Anstiegskurve der langsamen Neutronen (vorwärts), nachgewiesen mit γ-Strahlung aus Cadmium.

B_2O_3, Zählrohr, mit oder ohne 0,1 cm Cd, 0 bis 10 cm Paraffin, B_2O_3, 10 cm Pb zur Verminderung des Nulleffektes. Das Ergebnis zeigt Fig. 10. Man erkennt hier besonders deutlich, daß die langsamen Neutronen in Paraffin einen Diffusionsweg von wenig über 5 cm haben und daß die Halbwertdicke etwa 2,5 cm beträgt.

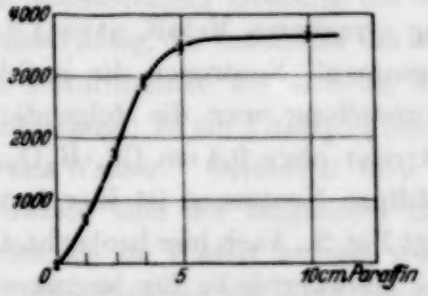


Fig. 10. Anstiegskurve der langsamen Neutronen (rückwärts), nachgewiesen mit γ-Strahlung aus Cadmium.

10. Nachweis langsamer Neutronen mit Hilfe von künstlicher Radioaktivität. Schließlich wurde die Entstehung und das Verhalten der langsamen Neutronen noch auf einem dritten Wege untersucht, nämlich durch die Erzeugung radioaktiver Atomkerne in Silber (Fermi-Effekt). Unter langsamen Neutronen sind hier also die in Silber Radioaktivität erzeugenden verstanden. Für die schon ohne Paraffin vorhandenen aus dem Präparat stammenden wirksamen Neutronen ist keine Korrektion angebracht.

Die Messungen in der Vorwärtsrichtung wurden ausgeführt, indem mit dem Röhrchen, das RaEm + Be enthält, ein Ag-Blech bis zur Sättigung der künstlichen Radioaktivität (mindestens 15 Minuten) immer aus dem gleichen Abstand von 6 cm unter Zwischenschalten verschiedener Paraffin-

platten bestrahlt wurde. Die Werte für 10 cm Paraffindicke sind durch Vergleich von 5 und 10 cm mit größerem Präparatabstand bestimmt. Dann wurde das Ag-Plättchen vor das Al-Fenster gelegt und die vom Ag ausgesandten Elektronen bestimmt, die in der Zeit von 30 Sekunden bis 5 Minuten 30 Sekunden nach Entfernen vom Emanationsröhrchen bei gleichgehaltener gegenseitiger Aufstellung in das Zählrohr gelangten. Fig. 11a zeigt die Messungen. Bedenkt man die große Verschiedenheit der Versuchsanordnungen, insbesondere das Fehlen einer Vorfilterung mit Pb, so ist die Übereinstimmung mit Fig. 8 und 9 nicht unbefriedigend.

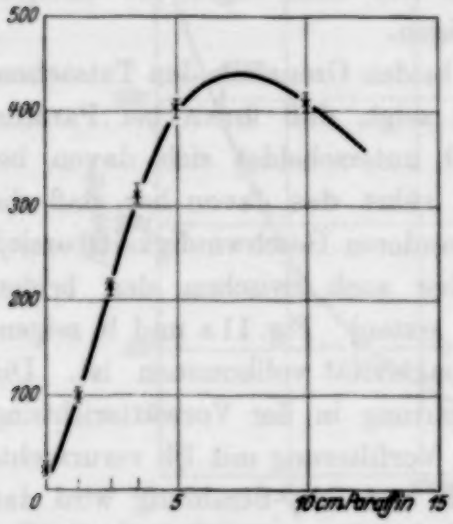


Fig. 11a. Anstiegskurve der langsamen Neutronen (vorwärts), nachgewiesen mit der Aktivierung von Silber. (Neutronen nicht durch Pb vorgefiltert!)

Fig. 11b. Anstiegskurve der langsamen Neutronen (rückwärts), nachgewiesen mit der Aktivierung von Silber. (Neutronen nicht durch Pb vorgefiltert!)

Bei den Messungen über die Rückwärtsdiffusion lag das Präparat bei der Bestrahlung direkt auf dem Silberblech; hinter diesem wurden Paraffinschichten von zunehmender Dicke aufgestellt. Auch die in Fig. 11b wiedergegebene Anstiegskurve „rückwärts" stimmt mit der von Fig. 10 gut überein. Man erhält wieder einen Höchstdiffusionsweg von 5 cm und eine Halbwertdicke von rund 2,5 cm Paraffin.

11. Entstehung der langsamen Neutronen. Die Beobachtungen der Ziff. 8, 9, 10 sollen nun gemeinsam besprochen werden.

Für die Entstehung langsamer Neutronen durch elastische Zusammenstöße sind *zwei Grenzfälle* denkbar. Der *eine* beruht auf der Abgabe fast der vollständigen Energie durch einen einzigen zentralen Stoß gegen einen Kern gleicher Masse (H-Kern). Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Stoß würde unabhängig von der durchstrahlten Schichtdicke sein und die Zahl der erzeugten langsamen Neutronen anfangs nach einer Funktion $\text{const} \cdot (1 - e^{-\mu x})$ zunehmen, in erster Näherung also proportional der Schichtdicke. Der *andere* Grenzfall besteht in der allmählichen Energie-

abgabe in kleinen Schritten, z. B. beim Stoß gegen schwere Kerne. Die Energie jedes Neutrons würde in diesem Fall im Durchschnitt proportional der durchsetzten Schichtdicke abnehmen. „Langsame" Neutronen würden also erst hinter einer gewissen durchsetzten Schichtdicke auftreten. Für Neutronen verschiedener Anfangsenergie würde diese verschieden sein. Die Intensität der langsamen Neutronen würde also bis zu einer gewissen Dicke überhaupt den Wert Null besitzen und dann wegen der Energieverteilung am Anfang beschleunigt ansteigen.

In Wirklichkeit entspricht keiner der beiden Grenzfälle den Tatsachen, sondern gewisse Zwischenstufen. Fig. 8 zeigt, daß ihnen bei Paraffin der erste Grenzfall näherkommt. Fig. 9 unterscheidet sich davon bei geringen Schichtdicken. Wahrscheinlich rührt das davon her, daß die γ-Strahlung im Cd durch einen etwas anderen Geschwindigkeitsbereich ausgelöst wird. Jedenfalls liegt sie aber auch zwischen den beiden Grenzfällen und nähert sich mehr dem ersten. Fig. 11a und b zeigen, daß die Analogie zur künstlichen Radioaktivität vollkommen ist. Die Verschiebung des Maximums bei Beobachtung in der Vorwärtsrichtung wird wahrscheinlich durch das Fehlen der Vorfilterung mit Pb verursacht.

Bei den Messungen mit Hilfe der H- und Cd-γ-Strahlung wird das *Maximum* hinter 5 cm Paraffin erreicht. Es liegt also *dort*, wo die Anstiegskurve der Paraffin-γ-Strahlung (Fig. 4) die *größte Steilheit* und einen Wendepunkt besitzt. Auch dieser Umstand beweist, daß erst die langsamen Neutronen die γ-Strahlung auslösen. Man kann außerdem noch einen Vergleich mit der Anstiegskurve der γ-Strahlung nach rückwärts anstellen (Fig. 5), denn auch bei dieser sind die in der Vorwärtsrichtung entstehenden langsamen Neutronen wirksam, während nur die erzeugten γ-Strahlen in der Rückwärtsrichtung beobachtet werden. Man findet in der Tat auch in Fig. 5 größte Steilheit und Wendepunkt bei 4 bis 5 cm. Der Wendepunkt wird wohl schon etwas früher erreicht als bei Fig. 4, da die γ-Strahlung aus den tieferen Schichten im Paraffin geschwächt wird und weniger zur Intensität beiträgt.

12. Rückwärts austretende langsame Neutronen in Abhängigkeit von der Vorfilterung mit Paraffin. Unter Ziff. 8 waren die aus dem Wasser rückwärts diffundierenden Neutronen als Störeffekt zu beachten. Ihre Intensität läßt sich leicht aus der Erhöhung der Intensität beim Einschieben von Cd bestimmen. Die Aufstellung war folgende: 25 cm Pb, B_2O_3, 0 bis 10 cm Paraffin, B_2O_3, mit oder ohne 0,1 cm Cd, Zählrohr, 20 cm Wasser (in Kasten aus 1 mm Zinkblech). Die zu messenden langsamen Neutronen aus dem Wasser werden vom Paraffin durch B_2O_3 abgehalten. Nimmt man die

Zusatzstrahlung aus dem Cd in Abhängigkeit von der Paraffinvorfilterung auf, so wird man erwarten, daß sie ungefähr proportional der Intensität derjenigen schnellen Neutronen ist, die das Paraffin durchdrungen haben. Aus Fig. 12 erkennt man, daß der Abfall ziemlich gut dieser Erwartung entspricht. Man erhält eine Halbwertdicke von 3,67 cm gegenüber 3,24 cm

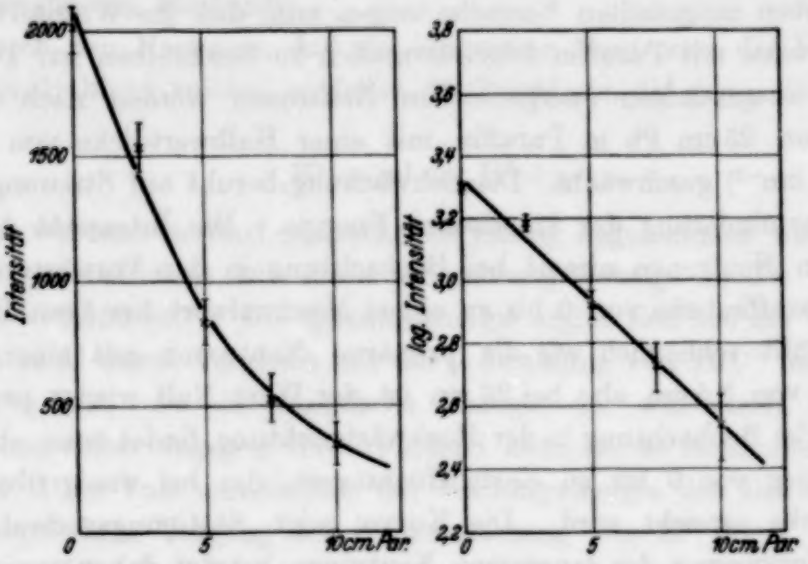


Fig. 12. Nach rückwärts austretende langsame Neutronen aus Wasser in Abhängigkeit von der vorgeschalteten Paraffindicke, nachgewiesen mit γ-Strahlung aus Cadmium.

in Ziff. 5. Die Abweichung rührt wohl daher, daß mit zunehmender Paraffindicke Neutronen entstehen, die zwar verlangsamt sind, aber noch nicht genug, um durch Bor anomal absorbiert zu werden.

13. Diskussion fremder und eigener Messungen über die Wechselwirkung von Neutronen mit Paraffin. Die zuerst von Lea[1]) behauptete Existenz einer γ-Strahlung aus Paraffin, die in der Vereinigung des H^1-Kerns mit Neutronen zu Kernen des schweren Wasserstoffisotops H^2 ihre Ursache haben sollte, führte zu widerspruchsvollen Folgerungen. Von Auger[2]) wurde zuerst ausgesprochen, daß dann unter den ionisierenden Teilchen, die durch Neutronen in Bewegung gesetzt werden und die man bisher ausschließlich für Protonen gehalten hatte, häufig auch Deuteronen auftreten müßten. Aus der Intensität der auftretenden γ-Strahlung wurde abgeschätzt, daß mindestens jedes vierte Teilchen ein Deuteron sein müßte. Auger[2]) zeigte jedoch durch e/m-Bestimmung mit Hilfe von Nebelkammeraufnahmen im Magnetfeld, daß stets Protonen, nie Deuteronen auftreten. Er deutete die Paraffin-γ-Strahlung daraufhin durch die Annahme eines

[1]) D. E. Lea, Nature **133**, 24, 1934. — [2]) P. Auger, C. R. **198**, 365, 1934.

angeregten Protons. Chadwick und Goldhaber[1]) verwarfen ebenfalls auf Grund der Beobachtungen von Auger die ursprüngliche Deutung von Lea, Walke[2]) schlug eine neue vor, nach der die γ-Strahlen bei der Vernichtung eines bei einem gewissen Kernprozeß erzeugten Positrons entstehen und eine Quantenenergie von 500 e-kV besitzen sollten.

Die oben mitgeteilten Versuche zeigen nun, daß die Wechselwirkung der Neutronen mit Paraffin folgendermaßen zu beschreiben ist: Die vom Präparat ausgesandten energiereichen Neutronen werden nach Durchdringen von 25 cm Pb in Paraffin mit einer Halbwertdicke von 3,5 cm ($\mu = 0{,}21$ cm^{-1}) geschwächt. Die Schwächung beruht auf Streuung unter starker Verminderung der kinetischen Energie. Die Intensität der verlangsamten Neutronen nimmt bei Beobachtung in der Vorwärtsrichtung mit der Paraffindicke von 0 bis zu einem Maximalwert bei 5 cm Paraffin zu und fällt schließlich wie die primären Neutronen mit einer Halbwertdicke von 3,5 cm ab; bei 25 cm ist der Wert Null wieder praktisch erreicht. Bei Beobachtung in der Rückwärtsrichtung findet man ebenfalls einen Anstieg von 0 bis zu einem Höchstwert, der bei wenig über 5 cm Paraffindicke erreicht wird. Die Kurve zeigt Sättigungsverlauf. Der Höchstdiffusionsweg der langsamen Neutronen beträgt daher wenig über 5 cm Paraffin. Vergrößerung der Paraffindicke erhöht die nach rückwärts austretende Intensität nicht mehr. Aus der Steilheit des Anstieges der langsamen Neutronen ergibt sich aus Vorwärts- oder Rückwärtsbeobachtung übereinstimmend eine Durchschnittsreichweite (Halbwertdicke) von 2,5 cm Paraffin. Die langsamen Neutronen werden insbesondere in B_2O_3 und Cd anomal absorbiert, in B_2O_3 ohne γ-Strahlung zu erregen.

Erst die langsamen Neutronen sind imstande, zusammen mit H^1 (oder auch mit Cd) γ-Strahlen zu erzeugen. Die γ-Strahlung steigt daher bei Beobachtung in der Vorwärtsrichtung in Abhängigkeit von der Paraffindicke mit horizontaler Tangente bei 0 cm Paraffin zunächst beschleunigt an und erreicht bei 5 cm, wo die Intensität der langsamen Neutronen ein Maximum besitzt, einen Wendepunkt. Mit zunehmender Schichtdicke steigt sie weiter, aber verlangsamt, bis zu einem Maximum, und fällt bei weiterer Vergrößerung der Schichtdicke ab. Der Endabfall ist durch die Absorbierbarkeit der erzeugten Wasserstoff-γ-Strahlung in Paraffin bestimmt. Allein maßgebend ist diese jedoch erst von einer Schichtdicke von etwa 25 cm an, hinter der keine langsamen Neutronen mehr vorhanden

[1]) J. Chadwick u. M. Goldhaber, Nature **134**, 237, 1934. — [2]) H. J. Walke, ebenda S. 495.

sind. Bei Beobachtung in der Rückwärtsrichtung steigt die Intensität der γ-Strahlung mit horizontaler Tangente bei 0 cm Paraffin ebenfalls beschleunigt an zu einem Wendepunkt bei 5 cm (Maximum der langsamen Neutronen), geht dann aber in einen Sättigungsverlauf über, der den Höchstwert erst bei 25 cm Paraffindicke erreicht (größte Reichweite von Neutronen der verwendeten Herkunft).

Durch den Nachweis, daß die langsamen Neutronen die Rolle einer Zwischenstrahlung spielen, entfallen die Einwände, die gegen die Deutung durch

$$ {}_1H^1 + {}_0n^1 \rightarrow {}_1H^2 + \gamma $$

erhoben wurden; sie darf nunmehr als richtig angenommen werden. Der Absorptionskoeffizient für diese γ-Strahlung beträgt in Pb $\mu = 0{,}53$, in Al $\mu = 0{,}132\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Quantenenergie ergibt sich aus der Absorbierbarkeit in Al durch Vergleich mit der γ-Strahlung von ThC'' und RaC zu $1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt. Da die kinetische Energie der wirksamen langsamen Neutronen sicher dagegen verschwindend klein ist, so stellt diese Energie von $1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt unmittelbar die Bindungsenergie des Deuterons dar. Der umgekehrte Vorgang der Zertrümmerung von H^2 durch γ-Strahlen wurde von Chadwick und Goldhaber[1]) gefunden; er soll eine Quantenenergie von mindestens $2{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt erfordern. Der Weg, die Bindungsenergie aus der bei der Bildung von H^2 entstehenden γ-Strahlung zu bestimmen, erscheint zuverlässiger als der aus der Anregungsgrenze der Zerspaltung und der schwierig zu bestimmenden Energie der langsamen Zerspaltungsprotonen; er setzt aber voraus, daß die Bindungsenergie auf ein einziges Quant übergeht.

Aus der so bestimmten Bindungsenergie des Deuterons und den Massen von H^1 und H^2 kann die Masse des Neutrons wohl am genauesten und sichersten bestimmt werden. Verwendet man die neuen, Astonschen[2]) Massen, so ergibt sich für die Masse des Neutrons

$$ 2{,}0148 + 0{,}0016 - 1{,}0081 = 1{,}0083. $$

Zusammenfassung.

1. Es gelingt, bei H, Fe, Cu, Cd, Pb eine Kern-γ-Strahlung durch Neutronen zu erregen und die Absorbierbarkeit der H-γ-Strahlung in Paraffin, Al und Pb zu messen. Die γ-Strahlung wird in allen untersuchten Fällen durch Neutronen mit geringer kinetischer Energie erzeugt.

[1]) J. Chadwick u. M. Goldhaber, Nature **134**, 237, 1934. — [2]) F. W. Aston, Nature **135**, 541, 1935.

2. Die Wechselwirkung der Neutronen mit Paraffin ist in Ziff. 13 zusammenfassend beschrieben. Die γ-Strahlung entsteht durch Vereinigung langsamer Neutronen mit H^1 zu H^2; sie besitzt eine Quantenenergie von $1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt. Für die Masse des Neutrons ergibt sich 1,0083.

Herrn Professor Bothe danke ich für sein lebhaftes Interesse an dieser Untersuchung.

Bei der Untersuchung wurden Hilfsmittel verwendet, die Herrn Prof. Bothe von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt sind.

Die Firma Schunck & Ebe, Windhof bei Gießen, hatte die Freundlichkeit, die Graphitplatten kostenlos herzustellen.

Für die Herstellung der Emanationspräparate danke ich Herrn Dr. Klarmann.

Heidelberg, Institut für Physik im Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Mai 1935.

Erregung von sekundärer γ-Strahlung durch Neutronen.

2. Teil: Messungen an Eisen, Kupfer, Cadmium, Blei.

Von **R. Fleischmann** in Heidelberg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1935.)

Es wird die Wechselwirkung von Neutronen mit verschiedenen Stoffen untersucht. Der Nachweis der Neutronen geschieht durch die von ihnen ausgelösten γ-Strahlen. Die Messungen beziehen sich auf die anomale Absorption langsamer Neutronen, die dabei entstehende γ-Strahlung, deren Absorbierbarkeit und Quantenenergie.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Erregung der γ-Strahlung in verschiedenen Stoffen durch langsame Neutronen nachgewiesen und die Entstehung der langsamen, wirksamen Neutronen in Paraffin verfolgt. Im vorliegenden zweiten Teil wird die Wechselwirkung der übrigen Stoffe mit Neutronen behandelt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie im ersten Teil; alle Angaben darüber beziehen sich auch auf den zweiten. Die Numerierung der Ziffern, Figuren und Tabellen ist fortgesetzt. Die Intensitäten auf den Ordinaten sind stets in willkürlichen Einheiten angegeben, meist ist direkt die gemessene Zahl der Zählrohrausschläge aufgetragen.

Die Stärke der Präparate war 80 bis 20 mC. Als ungefähres Maß für die Intensität der untersuchten Strahlungen sei die Ausschlagszahl des Zählrohrs in der Minute jeweils für den Punkt mit der größten Intensität innerhalb einer Kurve in runden Zahlen angegeben. (Effekt + Nulleffekt) minus Nulleffekt betrug bei den Messungen über die Absorption schneller Neutronen in Pb und Fe 300 minus 100 Ausschläge in der Minute, bei langsamen Neutronen bei Pb und Fe 320 minus 130, bei Beobachtungen der γ-Strahlung (Anstiegskurven, Absorptionsmessungen) an Fe und Cu zwischen 260 minus 130 und 160 minus 100, bei der Absorption der Pb-γ-Strahlung 120 minus 100. Für Nichtauflösung der Zählapparatur wurde stets korrigiert, die Trennzeit betrug 0,025 sec.

Absorption und Bremsung von Neutronen.

14. Absorption schneller Neutronen in Fe *und* Pb. Durch Verwendung der von Neutronen in Wasser hervorgerufenen γ-Strahlung zum Nachweis der Neutronen, entsprechend Teil1, Ziff. 5, kann die Absorption der schnellen Neutronen sehr rasch und einfach gemessen werden. Wegen des großen Öffnungswinkels wird hier gestreute Neutronenstrahlung mitgemessen; dadurch wird der Absorptionskoeffizient herabgesetzt. Die Versuche sind

vor allem angestellt worden, um vergleichbare Werte zu den übrigen Messungen (insbesondere denen mit langsamen Neutronen, Ziff. 16) zu erhalten. Die Aufstellung (vgl. Teil 1, Fig. 3) war: 20 cm Pb, B_2O_3, 5 cm Pb, 0 bis 20 cm Pb oder Fe, B_2O_3, Zählrohr, „mit oder ohne" zwei Wasserkästen von je 5 cm Dicke; zur Verstärkung war vor, zwischen und hinter den Wasserkästen je 0,1 cm Cd-Blech aufgestellt, so daß die im Wasser verlangsamten Neutronen nicht nur in diesem selbst, sondern auch im Cd γ-Strahlen erzeugen konnten (vgl. Ziff. 20). Die geringe Änderung des Nulleffektes durch das Aufstellen des Wassers wurde berücksichtigt. Fig. 13 zeigt das Ergebnis.

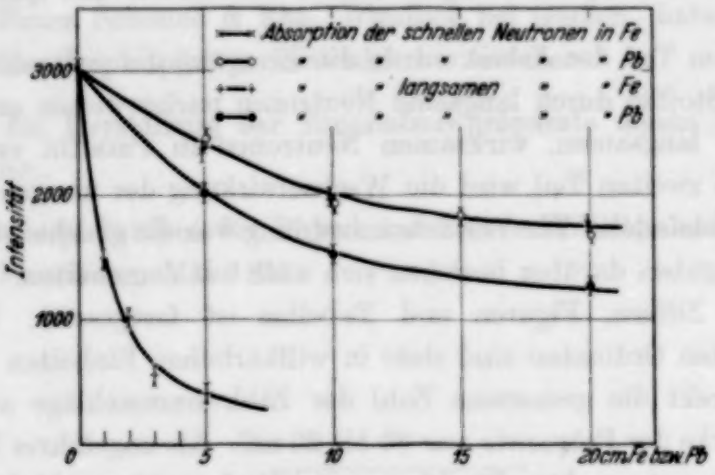


Fig. 13. Absorption der schnellen und langsamen Neutronen in Eisen und Blei. Nachweis der schnellen Neutronen mit Wasser und Cadmium, der langsamen mit Cadmium.

Die geringe Absorption wird wohl zum überwiegenden Teil durch elastische Streuung der Neutronen unter bloßer Richtungsänderung hervorgerufen. Für beide Stoffe ist die Absorption ungefähr gleich. 20 cm lassen rund 57 % durch. Infolge der Vielfachstreuung läßt sich kein einheitlicher Absorptionskoeffizient angeben. Die Anfangstangente stimmt bei beiden Stoffen innerhalb der Meßgenauigkeit überein, sie würde einem Absorptionskoeffizienten von 0,05 cm^{-1} entsprechen.

15. Entstehung langsamer Neutronen in Pb *und* Fe. In Paraffin werden die Neutronen durch elastische Zusammenstöße mit den Wasserstoffkernen ziemlich rasch verlangsamt. Nach den Stoßgesetzen kann ein schwerer Kern wie Pb oder Fe selbst bei zentralem Stoß eines Neutrons nur einen geringen Bruchteil der Energie übernehmen. Es ist aber möglich, daß durch Vielfachstreuung in großen Blei- oder Eisenmassen trotzdem durch allmähliche Verzettelung der Energie eine genügende Verlangsamung von Neutronen eintritt. Durch Aufstellen von Cd-Blech hinter Pb-Massen müßten sich diese nachweisen lassen, da Cd in diesem Fall zur γ-Strahlung an-

geregt wird. Das wurde in folgender Anordnung geprüft: 20 cm Pb, 0,1 cm Cd, 5 cm Pb, 20 cm Pb bzw. Fe, mit oder ohne 0,1 cm Cd, Zählrohr, B_2O_3, 5 cm Pb. Der Raum zwischen dem ersten unveränderten Cd-Blech und der B_2O_3-Schicht wurde oben und unten, sowie links und rechts, mit Cd-Blechen oder B_2O_3-Schichten umgeben. Zählrohr und Pb-Massen standen also in einem Raum, der von allen Seiten gegen das Eindringen langsamer Neutronen geschützt war. Insbesondere wurden von den Zimmerwänden zurückdiffundierende langsame Neutronen abgehalten.

Bei Pb betrug der Unterschied mit oder ohne Cd-Meßschicht bei allseitiger Abschirmung $27{,}4 \pm 17{,}3$ Zählrohrausschläge in 10 Minuten, nach Entfernen der Cd-Schicht, also nach Freigabe für langsame Neutronen aus dem Präparat 53 ± 21. Zum Vergleich wurden schließlich hinter den 20 cm Pb 2,3 cm Paraffin eingeschoben. Der Unterschied betrug dann 971 ± 41.

Bei Fe war der Unterschied bei allseitiger Abschirmung 16 ± 36 Ausschläge in 20 Minuten (bei geringerer Präparatstärke ausgeführt!). Bei der entsprechenden Vergleichsmessung mit 2,3 cm Paraffin 1080 ± 100.

Man sieht, daß in Pb wahrscheinlich keine, höchstens nur sehr wenige langsame Neutronen entstehen. Bei Fe fehlen sie offenbar. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist auch von vornherein geringer, weil die beträchtliche Absorbierbarkeit der langsamen Neutronen (vgl. Ziff. 16 und 18) in Fe ein Austreten nur aus verhältnismäßig geringer Tiefe gestattet.

Fermi und seine Mitarbeiter haben bei Versuchen über künstliche Radioaktivität gefunden, daß die Gegenwart von Pb-Massen die Aktivierung bei solchen Prozessen steigert, bei denen Paraffin eine Erhöhung bewirkt. Vermutlich rührt das nur von der Rückwärtsstreuung langsamer Neutronen her, die bereits vom Präparat ausgesandt werden, nicht aber von der Entstehung langsamer Neutronen in Pb. Bei Fe hat Fermi keine Wirkung gefunden, in Übereinstimmung mit obigen Versuchen.

16. Absorbierbarkeit langsamer Neutronen in Fe *und* Pb. Die Absorbierbarkeit der langsamen Neutronen wurde mit Hilfe der in Cd erregten γ-Strahlung gemessen. Die Anordnung war folgende: 25 cm Pb, 2,3 cm Paraffin, 5 cm Pb als dauerndes Vorfilter, 0 bis 20 cm Pb (0 bis 5 cm Fe), mit oder ohne 0,1 cm Cd, Zählrohr, B_2O_3, 5 cm Pb. Die Meßergebnisse sind in Fig. 13 eingetragen. Die Intensität nimmt viel rascher ab als bei den schnellen Neutronen. Die Anfangstangente würde bei Pb einer Halbwertdicke $D = 9{,}0$ cm und $\mu = 0{,}077$ cm^{-1} entsprechen, bei Fe $D = 1{,}15$ cm und $\mu = 0{,}60$ cm^{-1}. Pb absorbiert langsame Neutronen also sehr wenig,

obwohl es zur γ-Strahlaussendung erregt wird. Bei Fe geht die mit Cd-γ-Strahlung gemessene Intensität der langsamen Neutronen nicht genau exponentiell gegen Null. Es bleibt ein Rest, der von Neutronen herrührt, die in Cd absorbiert werden, aber Fe zu durchdringen vermögen.

Die γ-Strahlen von Fe, Cu, Cd, Pb.

17. Absorbierbarkeit der Fe-γ-*Strahlung in* Pb, Fe *und* Al. Es wird diejenige γ-Strahlung untersucht, welche durch die langsamen in B_2O_3 absorbierbaren Neutronen in Fe hervorgerufen wird. Fe läßt sich zwar künstlich radioaktiv machen und sendet dann auch γ-Strahlung aus[1]). Diese Strahlung ist aber wesentlich schwächer als die hier untersuchte momentan auftretende. Sie klingt mit einer Halbwertzeit von $2^1/_2$ Stunden an und ab und würde, falls sie merklich wäre, wegen der kurzen Beobachtungsintervalle bei der Differenzbildung herausfallen.

Die Anordnung war folgende: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, mit oder ohne B_2O_3, 2,4 cm Fe, B_2O_3, 0 bis 10 cm Fe, Zählrohr, 10 cm Pb zur Verminderung des Nulleffektes. Bei geringen Absorberdicken wird auch noch ein Teil der Paraffin-γ-Strahlung zum Zählrohr gelangen, durch die Differenzbildung

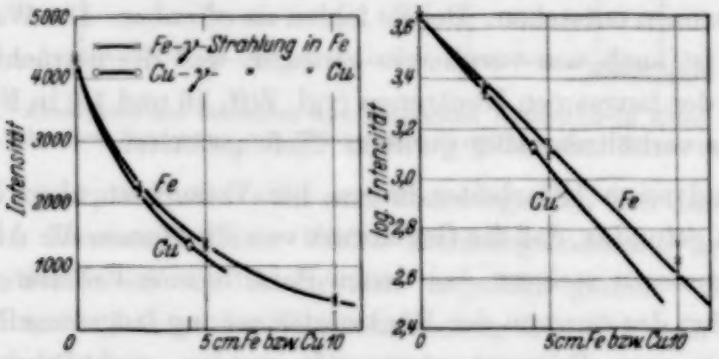


Fig. 14a. Absorption der Fe-γ-Strahlung in Fe und der Cu-γ-Strahlung in Cu.

mit oder ohne B_2O_3 fällt sie jedoch heraus. Die Eisenkurve Fig. 14a zeigt einen exponentiellen Abfall. Für die Halbwertdicke ergibt sich 3,0 cm Fe und $\mu = 0{,}23\ \text{cm}^{-1}$.

Die Härte der Fe-γ-Strahlung wurde auch noch in Pb und Al bestimmt. Die Werte für Pb sind in Fig. 14b eingetragen. Durch 3 cm Pb wurde die Intensität im Verhältnis 1 : 5,02 vermindert, durch 10 cm Al im Verhältnis 1 : 1,88. Das entspricht einer Halbwertdicke $D = 1{,}28$ cm und einem Wert

[1]) R. Fleischmann, Naturwissensch. **22**, 434, 1934; E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segrè, Ric. Scientif. **5** [1], 452, 1934; Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 483, 1934.

$\mu = 0{,}541\,\mathrm{cm}^{-1}$ für Pb und $D = 10{,}9\,\mathrm{cm}$ und $\mu = 0{,}063\,\mathrm{cm}^{-1}$ für Al. Aus den Absorptionskoeffizienten schätzt man eine Quantenenergie von $2{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt (vgl. Ziff. 23).

18. Anstiegskurven der Eisen-γ-Strahlung; Versuche mit Fe-Zählrohr. Weiter wurde die „*Anstiegskurve vorwärts*" aufgenommen. Die Aufstellung

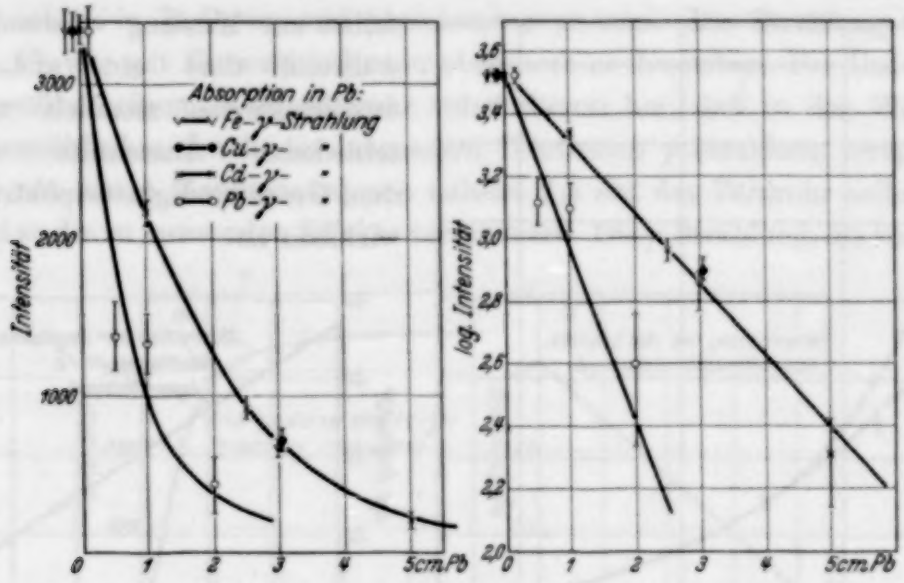


Fig. 14 b. Absorption verschiedener γ-Strahlen in Blei.

war folgende: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, 5 cm Pb, mit oder ohne B_2O_3, 0 bis 15 cm Fe, Zählrohr, B_2O_3, 10 cm Pb. Durch die Differenzbildung hebt sich auch die γ-Strahlung von Pb und der kleine Rest der Paraffin-γ-Strahlung heraus.

Fig. 15 zeigt das Ergebnis. Die Intensität steigt mit der Fe-Dicke ziemlich steil bis zu einem Maximum bei 3 cm an und fällt dann nahezu exponentiell langsam wieder ab. Es zeigt sich, daß der Verlauf mit großer Genauigkeit als Differenz zweier e-Funktionen dargestellt werden kann, in der in Teil 1, Ziff. 4 angegebenen Weise. Die beiden Absorptionskoeffizienten sind den Absorbierbarkeiten der langsamen Neutronen und der γ-Strahlung in Fe zuzuordnen. Da in Ziff. 17 bereits die Absorption der γ-Strahlung bestimmt wurde, so besteht über die Zuordnung kein Zweifel. Der langsame Abfall entspricht genau der bereits gefundenen Absorbierbarkeit der γ-Strahlen, der steile Anstieg also der der langsamen Neutronen.

Um den Absorptionskoeffizienten der langsamen Neutronen in Fe zu erhalten, wurde der Endabfall mit Hilfe des bereits bekannten Absorptionskoeffizienten bis zu 0 cm Fe extrapoliert (vgl. Fig. 15). Der Abstand dieser Kurve von der gemessenen ist in Fig. 16 in logarithmischem

Maßstab eingezeichnet. Man erhält einen exponentiellen Abfall mit einer Halbwertdicke 1,07 cm und $\mu = 0{,}65\ \text{cm}^{-1}$. Der auf diese Weise gemessene Absorptionskoeffizient stimmt befriedigend mit dem in Ziff. 16 erhaltenen Wert überein, ist aber zuverlässiger. Denn hier wird eine Sekundärwirkung der absorbierbaren Neutronen selbst zur Messung verwendet, während dort ein anderer möglicherweise ziemlich verschiedener Ausschnitt aus dem Geschwindigkeitsspektrum wirksam ist.

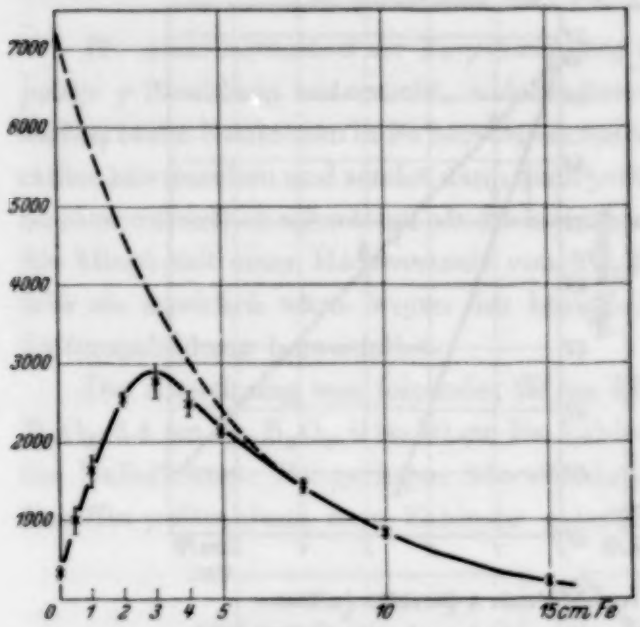


Fig. 15. Anstiegskurve der Fe-γ-Strahlung vorwärts. Differenz zweier Exponentialfunktionen.

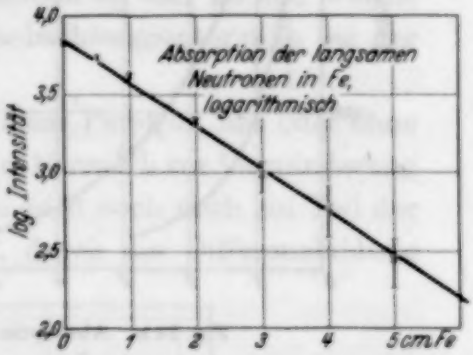


Fig. 16. Absorption der langsamen Neutronen (logarithmisch) aus dem Unterschied der ausgezogenen und gestrichelten Kurve in Fig. 15.

Um die „*Anstiegskurve rückwärts*" der Fe-γ-Strahlung zu erhalten, wurde folgende Aufstellung verwendet: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, 5 cm Pb, Zählrohr mit oder ohne B_2O_3, 0 bis 9 cm Fe, B_2O_3, schließlich 10 cm Pb, um Änderungen des Nulleffektes beim Aufstellen oder Wegnehmen des Fe zu vermeiden. Fig. 17 zeigt das Ergebnis. Die Kurve hat die Form

$$C\{1 - e^{-(\mu_1 + \mu_2)x}\},$$

wie nach Teil 1, Ziff. 4 zu erwarten ist. Man kann daraus die Summe der Absorptionskoeffizienten $\mu_1 + \mu_2$ für langsame Neutronen und γ-Strahlen erhalten. Trägt man den Abstand von der Asymptote in logarithmischem Maßstab auf, so ergibt sich Fig. 17b. Daraus folgt für die Halbwertdicke 2,70 cm Fe und $\mu_1 + \mu_2 = 0{,}85\ \text{cm}^{-1}$. Die Summe aus den oben einzeln gemessenen Werten ist $0{,}23 + 0{,}65 = 0{,}88$. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet.

Im Zusammenhang mit der Fe-γ-Strahlung ist noch bemerkenswert, daß vor der Auffindung dieser Strahlung eine ganze Reihe von Versuchen

gemacht wurden, die später verworfen werden mußten, weil zur Messung der γ-Strahlen gerade ein Zählrohr aus Eisen verwendet wurde. Die Paraffin-γ-Strahlung schien dabei viel stärker zu sein als bei den in Teil 1 mitgeteilten Versuchen und bei Vorwärtsbeobachtung ihr Maximum bei 5 bis 6 cm Paraffindicke zu haben (abweichend von Fig. 4, Teil 1). Sie schien in B_2O_3 anomal absorbierbar zu sein. Die Strahlung von Fe, Cu, Pb war mit Eisenzählrohr nur eben noch nachweisbar. Der Unterschied gegenüber einem Kohlezählrohr rührt davon her, daß in der Wand des Eisenzählrohrs durch die langsamen Neutronen γ-Strahlung erregt wird, die mit einem Raumwinkel von nahezu 2π auf das Zählrohr selbst wirkt und so die zu messenden Effekte verschleiert. Die γ-Strahlung, die von außen

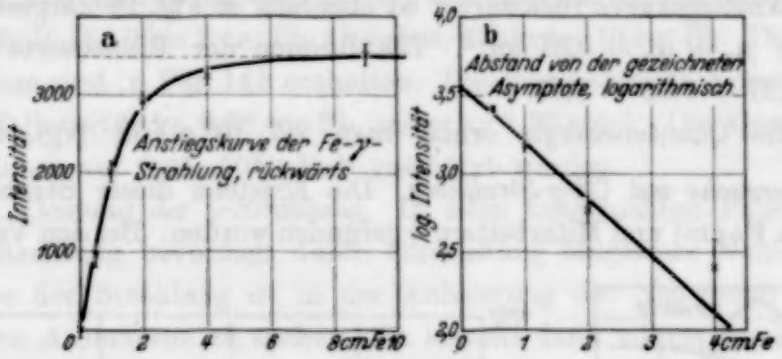


Fig. 17. Anstiegskurve der Fe-γ-Strahlung rückwärts. Konstante minus Exponentialfunktion.

aufgestellten Sekundärstrahlern herrührt, besitzt insbesondere wegen des Raumwinkelunterschiedes nur einen geringen Bruchteil der Intensität. Die scheinbare anomale Absorbierbarkeit der Paraffin-γ-Strahlung in B_2O_3 rührt davon her, daß die *langsamen Neutronen* durch B_2O_3 absorbiert werden und nicht mehr auf die Wand des Zählrohrs gelangen. Dadurch bleibt die dort ausgelöste γ-Strahlung ebenfalls aus. Eisenzählrohre, oder noch besser solche, die mit Cadmium ausgekleidet sind, eignen sich zweifellos besonders gut, um die Streuung von langsamen Neutronen zu verfolgen.

Lea[1]) hat nach Abschluß dieser Arbeit Versuche über Sekundär-γ-Strahlung durch Neutronen mitgeteilt. Er arbeitete mit Ionisationskammern aus Eisen. Dadurch erklären sich seine abweichenden Ergebnisse.

19. Versuche mit Cu-γ-*Strahlung.* Mit Cu wurden ähnliche Versuche wie mit Fe angestellt und führten zu ganz ähnlichen Ergebnissen. Auch bei Cu ist künstliche Radioaktivität, verbunden mit γ-Strahlaussendung bekannt. Sie besitzt aber nur geringe Intensität und ist ohne Einfluß auf die Versuche.

[1]) D. E. Lea, Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 637, 1935.

Die Absorption der Cu-γ-Strahlung wurde mit folgender Anordnung bestimmt: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, mit oder ohne B_2O_3, 2 cm Cu, B_2O_3, Absorber, Zählrohr, 5 cm Pb. Als Absorber dienten 4,4 cm Cu, 3 cm Pb, 4 cm Fe. Es wurde nur für je eine Absorberdicke die Schwächung bestimmt und exponentieller Abfall angenommen. Für die Absorption in Cu ergab sich $\mu = 0{,}27\ \text{cm}^{-1}$, in Fe $0{,}23\ \text{cm}^{-1}$ und in Pb $0{,}52\ \text{cm}^{-1}$. Die Punkte für Cu- und Pb-Absorber sind in Fig. 14a und 14b eingetragen.

Die „Anstiegskurve vorwärts" wurde wie bei Fe bestimmt. Fig. 18 zeigt das Ergebnis. Die Kurve ist ähnlich wie die von Fe. Gleichartige Auswertung liefert für die Absorbierbarkeit der langsamen Neutronen $\mu = 0{,}62\ \text{cm}^{-1}$.

Die „Anstiegskurve rückwärts" ist ebenfalls in Fig. 18 dargestellt. Es ergibt sich $\mu_1 + \mu_2 = 0{,}81\ \text{cm}^{-1}$. Die Summe der Einzelwerte beträgt dagegen $0{,}27 + 0{,}62 = 0{,}89$.

Für die Quantenenergie erhält man $2{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt (vgl. Ziff. 23).

20. Versuche mit Cd-γ-*Strahlung.* Die Existenz dieser Strahlung ist bereits von Fermi und Mitarbeitern[1]) gefunden worden. Bei den Versuchen

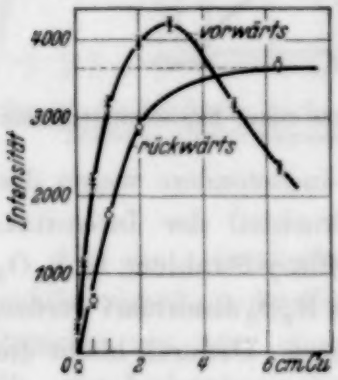


Fig. 18.
Anstiegskurve der Cu-γ-Strahlung, vorwärts und rückwärts.

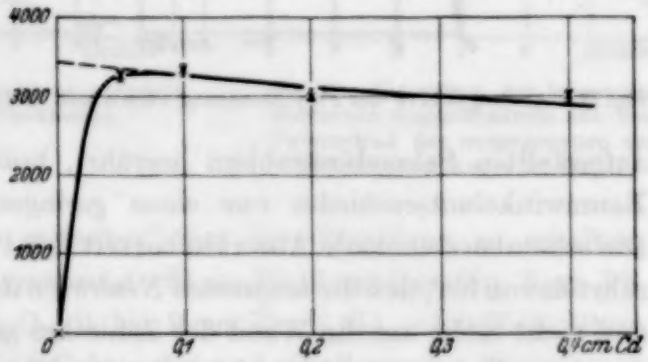


Fig. 19. Anstiegskurve der Cd-γ-Strahlung.

mit Cd sind unter langsamen Neutronen diejenigen verstanden, die in Cd γ-Strahlung zu erzeugen vermögen. Die Absorbierbarkeit in Pb und Al wurde mit folgender Anordnung aufgenommen: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, 5 cm Pb, mit oder ohne 0,1 cm Cd, B_2O_3, 0 bis 5 cm Pb (10 cm Al) als Absorber, Zählrohr, 5 cm Pb. Fig. 14b zeigt das Ergebnis für Pb. Für die Halbwertdicke D ergibt sich 1,35 cm Pb und $\mu = 0{,}51\ \text{cm}^{-1}$ bei Pb, $D = 7{,}4$ cm Al und $\mu = 0{,}094\ \text{cm}^{-1}$ bei Al. Für die Quantenenergie erhält man daraus $2{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt.

[1]) E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, Ric. Scientif. (5) **2**, Nr. 11–12, 1934.

Dann wurde die „Anstiegskurve vorwärts" aufgenommen. Die Anordnung war: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, 5 cm Pb, 0 bis 0,4 cm Cd, Zählrohr. Bereits bei 0,05 cm scheint der Höchstwert erreicht zu sein (Fig. 19). Hinter 0,1 cm folgt bereits die Abnahme, und bei 0,4 cm ist eine deutliche Absorption der γ-Strahlen zu erkennen. Wo die entstehende γ-Strahlung nicht stört, können langsame Neutronen also bereits durch recht dünne Cd-Bleche aufgehalten werden.

21. Absorbierbarkeit der Pb-γ-*Strahlung.* Die Erregung der Pb-γ-Strahlung durch langsame Neutronen ist bereits durch die in Ziff. 2 und 3 mitgeteilten Versuche sichergestellt. Die Strahlung ist aber recht schwach, daher konnte die Absorbierbarkeit nur mit geringer Genauigkeit bestimmt werden. Die Anordnung war: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, mit oder ohne B_2O_3, 6 cm Pb, B_2O_3, 0 bis 2 cm Pb-Absorber, Zählrohr, 10 cm Pb. Die Messungsergebnisse sind in Fig. 14b enthalten. Die eingezeichnete Kurve entspricht einer Halbwertdicke 0,58 cm Pb und $\mu = 1{,}20\ \text{cm}^{-1}$. Die Quantenenergie kann daher auf $0{,}45 \cdot 10^6$ e-Volt geschätzt werden.

22. Deutung der γ-Strahlung. In allen untersuchten Fällen entstand die γ-Strahlung bevorzugt durch Einwirkung langsamer Neutronen. Die Ursache der Strahlung ist in der Anlagerung der Neutronen an die bestrahlten Atomkerne zu suchen. Es besteht dann völlige Analogie zu den Ergebnissen von Fermi und Mitarbeitern bei der künstlichen Radioaktivität. Dort wurde nämlich gefunden, daß immer dann, wenn der radioaktive Kern durch Anlagerung eines Neutrons entsteht, wenn er also ein schwereres Isotop des bestrahlten Elementes ist, langsame Neutronen viel größere Umwandlungswahrscheinlichkeit besitzen.

Die Frage, ob die γ-Strahlung im Augenblick der Anlagerung des Neutrons an den bestrahlten Kern entsteht, oder ob ein radioaktiver Kern mit sehr kurzer Halbwertzeit gebildet wird, der erst die γ-Strahlung aussendet, läßt sich nach den bisherigen Versuchen nicht entscheiden, doch ist das erstere sehr viel wahrscheinlicher. Bei Aluminium kann die Frage unmittelbar geklärt werden. Dieses besitzt eine durch langsame Neutronen erregbare Radioaktivität mit 3 Minuten Halbwertzeit. Falls man während der Bestrahlung von Aluminium mit langsamen Neutronen eine davon verschiedene augenblicklich einsetzende γ-Strahlung ohne zeitliche Nachwirkung findet, so wäre damit bewiesen, daß eine γ-Strahlung beim Anlagerungsvorgang selbst entstehen kann. Vorläufige Versuche haben nun in der Tat gezeigt, daß neben der radioaktiven eine momentane γ-Strahlung ausgesandt wird. Damit besitzt die Annahme, daß auch die übrigen in dieser Arbeit untersuchten γ-Strahlungen nicht radioaktiver Natur sind, experimentell große Wahrscheinlichkeit.

Außerdem muß beim Einfangen eines langsamen Neutrons die Bindungsenergie frei werden. Sie kann nur als γ-Strahlung ausgesandt werden. Die beobachtete Quantenenergie ist daher der Bindungsenergie gleich zu setzen.

23. Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse. Die in dieser Arbeit gefundenen Absorptionskoeffizienten und die dazu gehörigen Halbwertdicken einschließlich der im 1. Teil mitgeteilten Werte sollen noch in Tabellen zusammengestellt werden.

Tabelle 4 zeigt die große Verschiedenheit der Absorbierbarkeit der Neutronen im Paraffin einerseits, in Fe und Pb andererseits. Die hohe Absorption in Paraffin rührt, wie schon in Ziff. 4 erwähnt, von der großen Energieübertragung beim Stoß gegen leichte Kerne her. Wegen des starken Streueinflusses sind die Absorptionskoeffizienten, wie sie oben bestimmt wurden, keine wahren Naturkonstanten.

Tabelle 5 gibt die *Absorbierbarkeit der langsamen Neutronen.* Auffällig sind die großen Unterschiede insbesondere zwischen Cd und Pb. Bei Cd

Tabelle 4. Absorptionskoeffizienten für schnelle Neutronen aus RaEm + Be, hinter 25 cm Bleifilter.

Absorber	Paraffin	Fe	Pb
Absorptionskoeffizient cm^{-1}	0,21	0,05	0,05
Halbwertdicke cm	3,3	14	14

Tabelle 5. Absorbierbarkeit der γ-Strahlung erregenden, langsamen Neutronen.

Absorber	Paraffin	Fe	Cu	Cd	Pb
Absorptionskoeffizient cm^{-1} .	$\sim 0{,}30$	0,65	0,62	> 70	0,078
Halbwertdicke cm	$\sim 2{,}5$	1,07	1,12	$< 0{,}01$	~ 9

Tabelle 6. Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlung in cm^{-1}.

Strahler \ Absorber	Paraffin	Al	Fe	Cu	Pb	Quantenenergie
H	0,045	$0{,}132 \pm 0{,}0047$			0,53	$1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt
Fe		$0{,}063 \pm 0{,}0055$	0,23		0,54	2,6
Cu			0,23	0,27	0,52	2,5
Cd		$0{,}094 \pm 0{,}0034$			0,51	2,1
Pb					1,2	0,45
RaC durch 10 cm Pb-Filter		$0{,}100 \pm 0{,}0025$			0,47	2,0
ThC'' durch 5 cm Pb-Filter		$0{,}064 \pm 0{,}0035$			0,48	2,6
Elektr. Konzentration der Absorber $\cdot 10^{-23}$	3,13	7,88	22,6	24,6	27,2	

kann nur eine untere Grenze angegeben werden, weil die dünnste verfügbare Schicht von 0,05 cm schon den weitaus größten Teil der langsamen Neutronen absorbiert.

Besonders interessant sind die *Absorbierbarkeiten für die* verschiedenen *γ-Strahlen*, die in Tabelle 6 wiedergegeben sind. Auffällig ist vor allem die Beobachtung, daß die Absorptionskoeffizienten in Pb für die γ-Strahlung von H, Fe, Cu, Cd innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen. Das könnte zu dem Fehlschluß führen, für diese Strahlungen gleiche Quantenenergie anzunehmen. Die Ähnlichkeit der Koeffizienten in Pb rührt von der zusätzlichen Absorption für die Erzeugung von „Elektronenzwillingen" (Positron + Elektron) her[1]). Diese steigt mit der Quantenenergie erheblich an und scheint in Pb bei 2 bis $3 \cdot 10^6$ e-Volt die Abnahme des Absorptionskoeffizienten praktisch auszugleichen[2]).

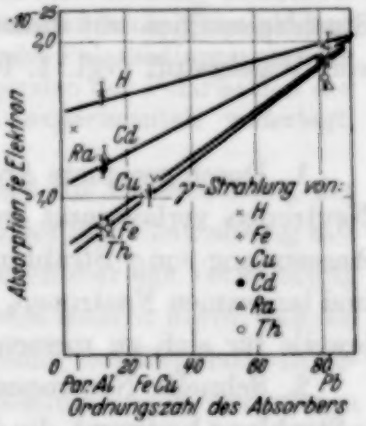


Fig. 20. Absorption pro Elektron in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Absorbers.

In der letzten Zeile sind die Elektronenkonzentrationen der Absorber eingetragen. Sie werden dazu verwendet, die Absorbierbarkeit auf gleiche Elektronenzahl zu beziehen. In Fig. 20 ist nun die *Absorption pro Elektron* in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Absorbers für die verschiedenen Strahlungen eingetragen. Würde es keine zusätzliche Absorption unter Positronenbildung geben, so würden bekanntlich für jede Strahlung die Absorptionswerte nahezu auf einer waagerechten Geraden liegen, weil in diesem Wellenlängenbereich der Photoeffekt selbst bei Elementen mit hoher Ordnungszahl keine große Rolle mehr spielt[3]) und die Streuabsorption pro Elektron vom Stoff unabhängig ist. Die gefundene Abweichung rührt vom Einfluß der Zwillingsbildung her; sie ist jedoch größer als nach anderen Beobachtungen erwartet werden sollte. Dieser Teil der Absorption steigt, wenn man ihn auf gleiche Elektronenzahl bezieht, nach Versuchen von Anderson, Curie, Joliot u. a.[4]) proportional mit der Ordnungszahl. Damit steht Fig. 20 in Einklang.

---

[1]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 716, 1933; W. Gentner, Journ. de phys. et le Rad. **6**, 274, 1935. — [2]) Vgl. H. R. Crane, L. A. Delsasso, W. A. Fowler u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **46**, 531, 1934. — [3]) L. H. Gray, Proc. Cambridge Philos. Soc. **27**, 103, 1931. — [4]) C. D. Anderson, Naturwissensch. **22**, 293, 1934; I. Curie u. F. Joliot, C. r. **196**, 1581, 1933; S. de Benedetti, ebenda **200**, 1389, 1935; L. Bewilogna u. K. R. Dixit, Phys. ZS. **35**, 699, 1934.

Im Unterschied zu Pb erhält man bei Aluminium, wo die Erzeugung von Zwillingen gering ist, beträchtlich verschiedene Absorptionskoeffizienten. Aus ihnen kann man die Quantenenergie der Strahlungen durch Vergleich mit der in Teil 1, Ziff. 7 bestimmten Absorbierbarkeit der bekannten γ-Strahlung von RaC und ThC'' erhalten. Durch Vergleich mit ihnen sind die Quantenenergien der letzten Spalte durch lineare Interpolation bestimmt. Die sich ergebenden Quantenenergien sind von der gleichen Größenordnung wie die beim Zerfall der natürlichen radioaktiven Elemente auftretenden. Sie stellen direkt die Bindungsenergien des Neutrons in dem bestrahlten Kern dar. Leider sind die genauen Massen der in Frage kommenden Atome noch nicht genügend genau bekannt, um die ausgestrahlten Strahlenenergien mit ihnen in Beziehung setzen zu können, mit Ausnahme von Wasserstoff (vgl. 1. Teil, Ziff. 13).

Zusammenfassung.

1. Durch geeignete Aneinanderreihung von Schichten, in denen schnelle Neutronen verlangsamt werden oder langsame Neutronen mit oder ohne Aussendung von γ-Strahlung absorbiert werden, ist es möglich, die schnellen und langsamen Neutronen, ferner die γ-Strahlung und ihre Absorbierbarkeit, jeweils für sich zu messen.

2. Schnelle Neutronen werden gemessen, indem man die zusätzliche γ-Strahlung bestimmt, die durch Aufstellen von Wasser und Cadmium hinter dem Zählrohr entsteht.

3. Die Absorbierbarkeit der langsamen Neutronen wird in verschiedenen Stoffen mit Hilfe der im Absorber entstehenden γ-Strahlen aus den Anstiegskurven (z. B. Fig. 15 und 17) bestimmt (vgl. Tabelle 4).

4. Die Absorbierbarkeit der durch Neutronen erregten γ-Strahlung wird in verschiedenen Absorbern bestimmt. Das Entstehen von γ-Strahlung im Absorber wird durch Vorschalten von B_2O_3 verhindert. Aus den Absorptionskoeffizienten in Aluminium wird durch Vergleich mit den bekannten Strahlungen von RaC und ThC'' die Quantenenergie abgeschätzt (vgl. Tabelle 5).

Herrn Professor Bothe danke ich für sein großes Interesse an dieser Arbeit. Herr Dr. Klarmann hat wieder die Emanationspräparate hergestellt.

Bei der Untersuchung wurden Hilfsmittel verwendet, die Herr Prof. Bothe der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdankt.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Juli 1935.

Untersuchungen über die Polarisation der Raman-Streuung*).

Von **Fritz Heidenreich** in Jena.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1935.)

1. Der Polarisationszustand der Raman-Linien einiger Substanzen wird bei Verwendung zirkular polarisierten Primärlichtes qualitativ bestimmt. — 2. Zur experimentellen Prüfung der Placzekschen Polarisationsbeziehungen wird der Polarisationszustand der Raman-Linien mit der Zirkularpolarisationsmethode quantitativ gemessen. — 3. Die Polarisation der Verbreiterung der Rayleigh-Linien wird quantitativ untersucht und die Ursache der Verbreiterung diskutiert. — 4. Das Auftreten von Rotationsschwingungs-Raman-Banden in Flüssigkeiten mit kleinem Trägheitsmoment wird durch Bestimmung des Polarisationszustandes nachgewiesen. — 5. Eine von Sirkar gefundene Dispersion der Polarisation der Raman-Linien im sichtbaren Spektralgebiet wird experimentell widerlegt.

In einigen Arbeiten hat Hanle[1]) eine Methode zur Untersuchung der Polarisation der Raman-Streulinien angegeben, bei der die Einstrahlung mit zirkular polarisiertem Licht erfolgt. Der Vorteil gegenüber der Verwendung linear polarisierten oder unpolarisierten Primärlichtes besteht darin, daß die lmühsame und umständliche quantitative Ausmessung des Depolarisationsgrades der Raman-Linien durch eine qualitative Bestimmung der zirkularen Polarisation ersetzt wird.

Experimentelles.

Mit dem ersten Teil der nachstehenden Untersuchungsergebnisse sollte die Reihe der von Hanle untersuchten Substanzen vervollständigt werden. Das Hauptziel der Arbeit war aber, mit der Zirkularpolarisationsmethode quantitative Messungen auszuführen. Zu diesem Zweck mußte die Methode durch sorgfältigsten Apparaturaufbau und genaueste Bestimmung aller Fehler weitgehend verfeinert werden. Die zu den Untersuchungen verwendete Apparatur entsprach der von Hanle ausführlich beschriebenen. Alle Aufnahmen wurden mit dem lichtstarken „Spektrograph für Physiker" mit Försterlingschem Prismensatz der Firma Carl Zeiss, Jena, hergestellt. Der Kollimator besitzt eine Brennweite von 30 cm und ein freies Öffnungsverhältnis von 1 : 5. — Zur Untersuchung der qualitativen Zirkularpolarisation der Raman-Linien wurde eine speziell für Raman-Untersuchungen konstruierte Spezialkamera mit dem Öffnungsverhältnis 1 : 1,9 verwendet.

*) Gekürzte Jenaer Dissertation.

[1]) W. Hanle, Ann. d. Phys. **11**, 885, 1931; **15**, 345, 1932.

Die Aufnahmen zur quantitativen Bestimmung der Zirkularpolarisation der Raman-Linien wurden mit einer Kamera der Brennweite $f = 27$ cm und einem Öffnungsverhältnis am Spektrographen von 1 : 5,5 hergestellt. Bei der Untersuchung der Verbreiterungen der Rayleigh-Linien wurde eine langbrennweitige Kamera mit der Brennweite $f = 87$ cm und dem Öffnungsverhältnis 1 : 17 verwendet. Bei den durch die notwendige große Lichtstärke bedingten großen Öffnungsverhältnissen erhält man eine bessere Abbildung der Spektren auf der photographischen Platte, wenn man den Kollimator nicht wie sonst üblich auf unendlich einstellt. Man erzielt so eine bessere Einebnung der Bildschalen.

Die Aufnahmen wurden auf Opta-Lumière-Platten hergestellt, die sich trotz ihres verhältnismäßig groben Kornes als am besten geeignet erwiesen. Nur bei den von CS_2 hergestellten Raman-Aufnahmen wurde die Perutz-Peromnia-Platte verwendet, da es dabei auf hohe Empfindlichkeit im gelben und grünen Spektralbereich ankam. Die Belichtungszeiten betrugen je nach Streuvermögen der Untersuchungssubstanz, Spaltöffnung und Belastung der Hg-Lampe 5 bis 100 Stunden. Die Hg-Lampe wurde durchschnittlich mit 90 Volt Klemmspannung betrieben. Eine Erhöhung der Lampenspannung hatte das Auftreten eines sehr starken „Lampenkontinuums" bei ungefähr 4500 Å im Streuspektrum zur Folge.

Zur Feststellung der den Schwärzungen entsprechenden Intensitäten wurde auf jede quantitativ auszuwertende Platte eine Reihe von Intensitätsstufen mit einem Dorgeloschen Stufenfilter aufgedruckt Die relativen Intensitäten der dabei erhaltenen Schwärzungen waren durch die Eichung des Stufenfilters bekannt. Das Aufdrucken der Intensitätsmarken wurde anschließend an jede Raman-Aufnahme mit einer besonderen Stufenblenden-Anordnung vorgenommen. Die photometrische Auswertung der Platten geschah mit einem Zeiss-Registrierphotometer nach Hansen.

Zur quantitativen Bestimmung der Polarisation ist eine Korrektion der gemessenen Polarisationswerte nötig, die in erster Linie durch die in einem größeren Frequenzbereich (4000 bis 4900 Å) nicht 100%ige Zirkularpolarisation bedingt ist. Ein Glimmerblättchen kann grundsätzlich nur für eine einzige Wellenlänge vollkommen zirkular polarisiertes Licht geben. Es mußte aber hier das gleiche Glimmerblättchen sowohl zur Zirkularpolarisation des Primärlichtes als auch der frequenzverschobenen Streustrahlung benutzt werden. Für die mitunter beträchtlich verschiedenen Wellenlängen konnte das Glimmerblättchen nicht gleich gute Zirkularpolarisation ergeben. Wenn man sie auch in einem größeren Frequenzbereich (bei meinen Versuchen von 4000 bis 4900 Å) als genügend bezeichnen konnte, so war

doch eine Korrektion der gemessenen Polarisationswerte nötig. Außer der Fälschung der Polarisation durch das $\lambda/4$ Blättchen trat aber noch eine weitere Depolarisation durch Reflexionen im Raman-Gefäß auf. Die Gesamtfälschung sollte zunächst ermittelt werden, indem unter sonst genau gleichen Bedingungen das von einer kolloidalen Mastixlösung gestreute Quecksilberlicht untersucht wurde. Die Mastixlösung gibt an sich (wenn sie dünn genug ist) keine Depolarisation. Jegliche gemessene Depolarisation hätte also durch das Glimmerblättchen oder durch Reflexionen in der Apparatur hervorgerufen sein müssen. Bei dem langen Raman-Gefäß war die Verwendung einer stark verdünnten Mastixlösung erforderlich, weil sonst in dem vorderen Teil des Gefäßes schon sehr viel Primärlicht absorbiert worden wäre. Leider machten sich dadurch wieder längere Belichtungszeiten (bis zu 10 Stunden) notwendig. Es wurde aber dann nicht nur die Streuung durch die Mastixlösung, sondern auch die depolarisierte Rayleigh-Streuung an den Wassermolekülen gemessen, was eine vollkommen unkontrollierbare Verfälschung gab. Bei konzentrierterer Mastixlösung trat erstens depolarisierte Sekundärstreuung auf, zweitens wurden die geometrischen Verhältnisse geändert, da nicht die Mastixlösung im ganzen Gefäß an der Lichtstreuung beteiligt war. Es war also notwendig, die Fehler anders zu ermitteln. — Läßt man das Primärlicht an der Stirnwand des zurückgezogenen Raman-Gefäßes spiegeln und untersucht es auf seinen Polarisationszustand, so ergibt sich eine Depolarisation von 1 bis 3%, die allein vom Glimmerblättchen stammt. Zu bedenken ist aber, daß dabei nur für wenige und nahezu senkrecht durch das $\lambda/4$-Blättchen hindurchgehende Strahlen die Depolarisation ermittelt wird. In Wirklichkeit gehen auch Strahlen mit einer Neigung bis zu 10^0 gegen die optische Achse durch das Glimmerblättchen hindurch. Dabei ergibt sich für die am stärksten geneigten Strahlen eine Depolarisation von 10%. Mittelt man über alle Winkel und berücksichtigt ferner, daß das Glimmerblättchen leicht durchgebogen ist und somit auch viele geneigte Strahlen senkrecht hindurchgehen, so ergibt sich im Mittel eine Depolarisation von 4 bis 5%. Nach einer Berechnung von Gaviola und Pringsheim[1]), die für ihre Messungen der Polarisation der Fluoreszenz die durch den endlichen Öffnungswinkel hervorgerufene Depolarisation infolge Reflexionen an der Gefäßwand berechneten, ergibt sich für einen halben Öffnungswinkel (für Einstrahlung und Beobachtung) von 5^0 eine Depolarisation von $^1/_2$ bis 1%. Unter Berücksichtigung der durch das Glimmerblättchen und die Reflexionen an der Gefäßwand hervorgerufenen De-

[1]) E. Gaviola u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **34**, 1, 1925.

polarisation wurden alle quantitativ gemessenen Polarisationsgrade mit der fälschenden Apparaturdepolarisation von 5% korrigiert.

Ergebnisse.

1. Qualitative Bestimmung der zirkularen Polarisation der Raman-Linien einiger Substanzen.

Die qualitative Zirkularpolarisation der Ramanfrequenzen wurde bei folgenden Substanzen bestimmt:

Dichloräthylen	$C_2H_2Cl_2$ Cis-Form
Dichloräthylen	$C_2H_2Cl_2$ Trans-Form
Perchloräthylen	C_2Cl_4
Hexachloräthan	C_2Cl_6 (gelöst in Äthyläther und Äthylalkohol)
Cyclohexan	$(CH_2)_6$
Essigsäureanhydrid	$(CH_3CO)_2O$.

Bei allen Aufnahmen interessierte besonders das Auftreten verkehrt polarisierter Raman-Linien. Leider sind aber fast ausschließlich nur schwache Linien verkehrt zirkular polarisiert. Es war infolgedessen oft notwendig, sehr lange zu belichten, um auch die schwächsten Linien zu erhalten. Der dabei auftretende kontinuierliche Untergrund im Streuspektrum erschwerte die sichere Erkennung der schwachen Linien, sodaß auf die Vermeidung des Untergrundes großer Wert gelegt wurde.

Die Auswertung der Platten wurde mit einem Meßmikroskop vorgenommen, das eine sichere Bestimmung der Lage der Linien bis auf $^1/_{100}$ mm genau gestattete, wenn die Linien nur einigermaßen scharf waren. Diese Genauigkeit genügte vollkommen, um die Raman-Linien, deren Frequenzen fast ausschließlich der Literatur entnommen wurden, mit Hilfe einer Dispersionskurve zu identifizieren. In den nachfolgenden Tabellen sind die Frequenzwerte immer in der ersten Spalte eingetragen, in der zweiten Spalte steht die gewählte Zuordnung (beide Angaben in Wellenzahlen), schließlich ist in der dritten Spalte der Polarisationszustand angegeben. Es bedeuten dabei „*r*" richtige und „*v*" verkehrte Zirkularpolarisation. Ist die Polarisation sehr gut, so ist das besonders vermerkt. Eine unpolarisierte Frequenz ist mit „*u*" bezeichnet. In der vierten Spalte sind die geschätzten Intensitäten der Raman-Linien angegeben. Teilweise werden in den Tabellen auch die Werte der von anderen Autoren gemessenen Linearpolarisationen zum Vergleich angeführt, die Übereinstimmung mit den von mir gefundenen Werten ist im allgemeinen gut.

Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$. Cis-Form. Besonders interessant für die Untersuchung der Polarisation sind die Raman-Spektren geometrisch isomerer Substanzen. Die mit chemischen Methoden nur schwer zu unterscheidenden Cis- und Trans-Formen lassen sich mit Hilfe des Raman-Effektes leicht erkennen, da die Streuspektren sehr verschieden sind. Auch die Polarisation der Schwingungsfrequenzen ist bei beiden Formen ganz verschieden. Wie Trumpy[1]) durch Messung der Linearpolarisation bei Dichloräthylen feststellte, ist die Trans-Form durch gut polarisierte Frequenzen charakterisiert, während die Raman-Frequenzen der Cis-Form durchschnittlich einen höheren Depolarisationsgrad aufweisen. Zum Vergleich der Resultate habe ich in der nachfolgenden Tabelle 2 die Ergebnisse Trumpys mit herangezogen.

Tabelle 1. Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$. Cis-Form.

Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie	Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie
24310	3078	u? r?	1	22224	714	r	5
24275	3078	r	0	22122	873	v??	0
24215	3078	r	1		**816**		
23991	714	r	3	22060	878	r	1
23827	878	r	1	21756	1182	v (u?)	5
23638	878	r	0	21627	3078	r	5
23523	1182	u	5	21544	3161	r	2
23118	1587	r	5	21438	3078	r	2
22765	173	r	3	21355	3161		
22532	406	v	0		1684	r	5
22371	567	v	0		**1583**		
22281	714	r	0	21251	1687	r	0

Tabelle 2.

Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Dep. Grad (Trumpy)
Mittel	1	173	schwach v	0,50
Schwach	1	406	gut v	0,82
Schwach	1	567	gut v	0,88
Stark	3	714	gut r	0,05
Sehr schwach	1	806	v?	—
Sehr schwach	3	878	r	depolarisiert
Mittel	2	1182	v (u)?	0,7
Stark	2	1587	gut r	0,08
Schwach	1	1687	gut r	depolarisiert
Stark	5	3078	r	0,31
Schwach	1	3161	r	depolarisiert

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **90**, 133, 1934.

Die Ergebnisse stimmen nach der Tabelle 2 gut mit den von Trumpy bei linearer Polarisation gemessenen bis auf die Verschiebungen 878, 1687 und 3161 überein[1]). Es handelt sich bei diesen um schwache Linien, deren Polarisation von Trumpy nicht gemessen, sondern nur geschätzt wurde. Bei den von mir zur Prüfung hergestellten Aufnahmen mit linearer Polarisation ist aber eine Depolarisation nicht erkennbar, vielmehr kann man deutlich feststellen, daß die fraglichen Linien linear polarisiert sind. — Die sehr schwache Frequenz $\Delta\nu = 806$ ist schlecht erkennbar. Sie tritt überhaupt nur einmal auf und fällt dabei noch mit der Frequenz $\Delta\nu = 878$ zusammen. Diese tritt allein noch dreimal auf und ist überall deutlich richtig zirkular polarisiert. Die Frequenzen $\Delta\nu = 806$ und 878 zusammen zeigen davon abweichend verkehrte Zirkularpolarisationen, wofür die Frequenz $\Delta\nu = 806$ verantwortlich gemacht wird.

Tabelle 3. Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$. Trans-Form.

Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie	Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie
24354	351	gut r	3	22767	171?	zu Cis?	0
24281	3072	r	0	22700*)	238?	r	0
24221	3072	r	0	22644	351	r	0
24165	351	gut r	1	22587	351	r	7
23991	714	r	1	22229	**709**		
23942	763	v	1		766	r	0
23859	846	gut r	3	22175	763	v	2
23753	763	v	00	22148	847	r	0
23701	+ 763	v	00	22092	846	gut r	3
23670	846	r	0	21667	1271	r	5
23521	1184	u?	0	21633	3072	r	5
23434	1271	r	5	21564	3141	r	2
23346	1170			21444	3072	r	2
	+ 351	r	00	21367	**1571**		
23290	+ 352	r	2		3149	r	7
23245	1271	r	1	21314	1624	r	1
23130	1575	gut r	5	21248	1690	r	1

*) Wurde von Bonino-Brüll ebenfalls angegeben und mit $\Delta\nu = 243$ zugeordnet.

Die Polarisationen der Raman-Linien für Dichloräthylen Trans-Form stehen bis auf die Verschiebung $\Delta\nu = 3141$, die Trumpy depolarisiert

[1]) Siehe auch O. Paulsen, ZS. f. phys. Chem. (B) **28**, 123, 1935. Die Ergebnisse Trumpys werden im allgemeinen bestätigt. Paulsen findet jedoch die von Trumpy als depolarisiert angegebenen Verschiebungen 878, 1687 und 3161 nicht.

schätzte, mit den von ihm gefundenen Werten im Einklang[1]). Sicher ist aber die Linie $\Delta\nu = 3141$ richtig zirkular polarisiert, sie ist außerdem auf einer zur Prüfung mit linearer Einstrahlung gemachten Aufnahme deutlich als linear polarisiert erkennbar. Eine nur von Bonino-Brüll gefundene Frequenz $\Delta\nu = 238$ wurde auch gefunden. Sie ist aber sehr schwach. Die Verschiebungen 171, 714 und 1184 werden sicher auf eine Beimischung von Cis-Dichloräthylen zurückzuführen sein, denn es sind die stärksten Linien dieser Form, die hier nur schwach auftreten.

Tabelle 4.

Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Depolarisationsgrad (Trumpy)
Sehr schwach	1	171	?	— (Cis)
Sehr schwach	1	238	r	—
Stark	6	351	r	0,29
Schwach	2	714	r	— (Cis ?)
Schwach	4	763	v	0,7
Mittel	4	346	gut r	0,08
Sehr schwach	1	1184	u	— (Cis ?)
Stark	3	1271	r	0.2
Stark	2	1575	gut r	0,07
Schwach	1	1624	r	polarisiert
Schwach	1	1690	r	polarisiert
Stark	4	3072	r	0,2
Schwach	1	3141	r	depolarisiert (!)

Nach Placzek sind bei der Cis-Form alle Eigenschwingungen im Raman-Effekt erlaubt; bei der Trans-Form ist ein Symmetriezentrum vorhanden, die Hälfte aller Eigenschwingungen sind dabei zu diesem antisymmetrisch und folglich im Raman-Effekt als Grundton verboten. Man soll daher nach Placzek für das Cis-Isomer ein bedeutend linienreicheres Spektrum finden als für das Trans-Isomer, was von Kohlrausch und Mitarbeitern auch empirisch festgestellt und direkt zur Unterscheidung beider Formen vorgeschlagen wurde. Nach Placzeks Betrachtungen muß das Streuspektrum des Cis-Isomers hauptsächlich aus depolarisierten Frequenzen bestehen, was Trumpy auch bestätigt fand, da er von zehn von ihm bestimmten Frequenzen allein sieben depolarisiert feststellte. Ich fand von elf Frequenzen nur fünf verkehrt zirkular polarisiert, was einer Depolarisation bei linearer Einstrahlung entspricht. — Das Streuspektrum des Trans-Isomers besteht nach den Ergebnissen Trumpys vorwiegend aus

[1]) O. Paulsen (siehe auch die vorhergehende Anm.) findet seine Ergebnisse in Übereinstimmung mit den Werten von Trumpy. Die Frequenz $\Delta\nu = 3141$ gibt er nicht an.

polarisierten Verschiebungen (von neun Verschiebungen sind nach Trumpy nur zwei depolarisiert). Ich fand von neun Verschiebungen nur eine depolarisiert.

Perchloräthylen C_2Cl_4. Bei Perchloräthylen stellte ich sechs Verschiebungen fest, von denen drei verkehrt und drei richtig zirkular polarisiert sind. Das Streuspektrum zeigte einen sehr starken kontinuierlichen Untergrund, der sich trotz mehrmaliger sorgfältiger Destillation nur unvollkommen entfernen ließ.

Tabelle 5.

Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie	Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie
24471	234	v	1	22762	234	v	0
24361	344	v	0	22702	**236**		
24282	234	v	0		337	v	5
24259	446	r	3	22651	344	v	0
24193	512	v	0	22592	**346**		
24070	446	r	2		447	v?	3
23448	453			22552	386	gut r	2
	510	u	00	22492	446	gut r	7
23385	447	r	3	22428	510	v	1
23285	347	v	00	21432	1563	r	0
23134	1571	r	5	21372	1570	r	7

Tabelle 6.

Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation
Mittel	4	234	v	Stark	4	446	r
Mittel	4	344	v	Schwach	3	510	v
Schwach	1	386	gut r	Stark	3	1570	r

Hexachloräthan C_2Cl_6. Es wurde ein Originalpräparat von Merck verwendet, das in Äthylalkohol und in Äthyläther gelöst wurde. Die Löslichkeit war in beiden Fällen gut. Die erhaltenen Raman-Spektren, die aus den zusammengesetzten Streuspektren der gelösten Substanz und des Lösungsmittels bestehen, sind sehr linienreich. Es wurden immer mehrere Aufnahmen mit zirkular polarisiertem Primärlicht, eine Aufnahme mit linearem Primärlicht und eine Filteraufnahme mit zirkularer Einstrahlung mit dem Zeiss-Monochromatfilter *C* (durchlässig nur für Hg-Blau) hergestellt. Dadurch wurde die Erkennung der von Hexachloräthan stammenden Streulinien

erleichtert. Alle von Kohlrausch angegebenen Verschiebungen wurden gefunden, drei erwiesen sich als verkehrt und zwei als richtig zirkular polarisiert.

Tabelle 7. Hexachloräthan C_2Cl_6.

Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie	Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie
24083	433	r	0	22722	216	v	2
24274	431	r	2	22655	340	u? v?	0
23852	853	v	0	22596	342	v	2
23375	+ 437	r	1	22562	433	r	1
22792	142	r	0	22506	432	r	5

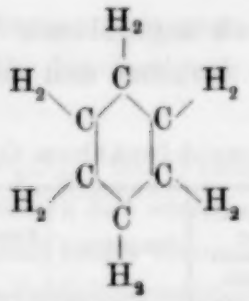
Tabelle 8.

Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation
Schwach	1	142	r	Stark	5	432	r
Mittel	1	216	v	Schwach	1	860	v
Mittel	2	342	v				

Tabelle 9.

Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie	Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie
24520	2848	r	2	22513	425	v	0
24468	2920	u? r?	1	22239	800	r	0
	2885			22196	800	r	$^1/_2$
24452	2936	r	2	22138	800	r	4
24435	2918			22053	2652	r	0
	2858	r	2	22016	2689	r	0
	1157			21978	1017	v	0
24416	2937	r	1	21909	1029	v	3
24371	2922	u?	$^1/_2$	21883	1156	r	0
24353	2940	r	$^1/_2$	21857	**2848**	r	10
23905	800	r	4		2659		
23712	804	r	$^1/_2$	21786	2919	u?	12
23681	1024	v	$^1/_2$		1152		
23546	1159	r	0	21671	**1267**	v? u?	3
23490	1026	v	00		2664		
23438	1267	v	$^1/_2$		**2845**		
23362	1343			21596	1443	v	$^1/_2$
	1154	r? u?	0		2920		
23262	1443	v	$^1/_2$	21586	1352	r	2
22658	381	r	00	21499	1439	v	3
22560	**381**						
	433	r	0				

Cyclohexan $(CH_2)_6$.



Es wurden bis auf die Verschiebung $\Delta\nu = 2887$ alle von Kohlrausch angegebenen Werte gefunden. Von 13 Verschiebungen erwiesen sich 7 als richtig und 4 als verkehrt zirkular polarisiert, bei 2 weiteren ist der Polarisationszustand zweifelhaft.

Essigsäureanhydrid $(CH_3CO)_2O$. Die Werte für die Frequenzverschiebungen wurden der Literatur entnommen[1]). Von 15 Verschiebungen wurden 11 als richtig und nur 4 als verkehrt zirkular polarisiert festgestellt.

Tabelle 10.

Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation
Sehr schwach	2	381	r	Mittel	2	1441	v
Sehr schwach	1	425	v	Sehr schwach	1	2659	r
Stark	5	800	r	Sehr schwach	1	2689	r
Mittel	4	1026	v	Sehr stark	2	2848	r
Sehr schwach	2	1156	r	—	—	2887	—
Schwach	2	1267	v	Mittel	3	2920	u? v?
Sehr schwach	2	1350	r? u?	Mittel	3	2940	r

Tabelle 11. Essigsäureanhydrid $(CH_3CO)_2O$.

Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie	Frequenz ν	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Raman-Linie
24446	2942	r	2	22468	527	v	0
24411	2942	r	1—2	22386	552		
24352	353				(609)	v	00
	2941	r	1	22339	599	v	0
24038	666	r	1	22272	666	r	3
23918	786	r	0	22134	804	r	1
23872	1757	r	00	21926	1012	r	0
23785	1807	r	00	21760	2945	r	6
23484	1221	r	00	21566	**1372**		
22740	202	r	0		1429	r	3
22642	353	r	0	21511	1427	v	2
22585	353	r	1				

[1]) K. F. W. Kohlrausch, A. Pongratz u. R. Seka, Chem. Ber. **66**, 1—12, 1933, Nr. 1. Raman-Spektren von Anhydriden.

Tabelle 12.

Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Intensität der Verschiebung	Zahl der Beobachtungen	Zuordnung $\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation
Sehr schwach	1	202	r	Schwach	1	1012	r
Mittel	3	353	r	Sehr schwach	1	1221	r
Schwach	1	527	v	Mittel	1	1372	r
Sehr schwach	1	552	v	Schwach bis			
Schwach	1	599	v	mittel	1	1428	v
Mittel	2	666	r	Sehr schwach	1	1757	r
Schwach	1	786	r	Schwach	1	1807	r
Schwach	1	804	r	Stark	4	2942	r

2. Quantitative Messung der Zirkularpolarisation von Raman-Linien zur Prüfung der Placzekschen Theorie.

Die Placzeksche Theorie der Polarisation[1]) der Raman-Streuung stellt die Beziehungen zwischen den mit unpolarisiertem, linear und zirkular polarisiertem Primärlicht erhaltenen Polarisationsergebnissen her. Ermittelt man quantitativ die mit unpolarisiertem und zirkular polarisiertem Primärlicht erhaltenen Polarisationszustände, so ist durch den Vergleich der Ergebnisse eine Prüfung der Placzekschen Polarisationstheorie möglich. Es wurden deshalb bei den Substanzen

Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4
Benzol	C_6H_6
Toluol	$C_6H_5CH_3$
Äthylalkohol	C_2H_5OH
Cyclohexan	$(CH_2)_6$

die Intensitätsverhältnisse der mit der Zirkularpolarisationsmethode erhaltenen „verkehrt" und „richtig" zirkular polarisierten Anteile der Raman-Linien quantitativ gemessen. Ermittelt man durch photometrische Bestimmung der Schwärzungen und damit der Lichtintensitäten den Umkehrfaktor U (Intensitätsverhältnis von verkehrt zu richtig zirkular polarisiertem Anteil), so kann man mit Hilfe der von Placzek angegebenen einfachen Beziehungen den Depolarisationsfaktor ϱ_n, den man bei unpolarisierter bzw. auch den Depolarisationsfaktor ϱ, den man bei linear polarisierter Einstrahlung erhält, daraus berechnen. Es bestehen die Beziehungen

$$U = \frac{2\varrho}{1-\varrho} = \frac{\varrho_n}{1-\varrho_n}.$$

[1]) G. Placzek, Handb. d. Radiologie VI/2, 1934; ZS. f. Phys. **58**, 585, 1930; **70**, 84, 1931; Leipziger Vorträge 1931, Molekülstruktur.

Man sieht, daß der Sinn der Zirkularpolarisation umgedreht sein muß, sobald $\varrho > 1/3$ bzw. $\varrho_n > 1/2$ ist. Das experimentell ermittelte Verhältnis U^* von verkehrt zu richtig zirkular polarisiertem Anteil bedarf noch einer Fehlerkorrektion, die sich bei der durch die Versuchsanordnung verursachten Fälschung von 5% zu

$$U = \frac{19\,u^* - 1}{19 - u^*}$$

berechnet. Im allgemeinen wurde innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung zwischen den von anderen Autoren gemessenen und von mir aus dem gemessenen Umkehrfaktor berechneten Werten von ϱ_n erreicht. Eine gewisse Abweichung zeigen aber die Werte für diejenigen Linien, die bei linearer Einstrahlung depolarisiert gefunden werden, bei zirkularer Einstrahlung also gut verkehrt zirkular polarisiert sind. Der Depolarisationsgrad müßte dabei nach der Placzekschen Theorie 0,86 betragen, er ergibt sich aber immer nur zu $\varrho_n \leqq 0{,}76$, der Umkehrfaktor erreicht nur den Wert 3,5 und in keinem Falle den theoretischen Wert 6. Die Abweichung liegt außerhalb der Fehlergrenze. Nachstehend sind die Ergebnisse für die am besten meßbaren Raman-Linien einiger Substanzen angegeben. Es wurde durchweg aus mehreren Aufnahmen gemittelt. Zum Vergleich sind die von Simons[1]) und von Cabannes und Rousset[2]) angegebenen Werte für ϱ_n hinzugefügt.

3. Experimentelle Bestimmung der Polarisation der Verbreiterungen der Rayleigh-Linien mit der Zirkularpolarisationsmethode.

Bei allen Raman-Spektren bemerkt man außer den frequenzverschobenen Schwingungs-Raman-Linien auch eine Verbreiterung der Rayleigh-Linien, die sich nach beiden Seiten der Primärlinien bis zu einer Entfernung von ungefähr 200 cm^{-1} erstreckt. Die Ursache der Verbreiterung wurde bereits zeitig als eine Wechselwirkung zwischen dem auftreffenden Lichtquant und der Rotationsenergie des molekularen Systems (Rotations-Raman-Effekt) gedeutet. Die Stärke der Verbreiterung ist proportional der molekularen Anisotropie. Die Auflösung in eine Reihe von Rotations-Raman-Linien gelingt nur bei Molekülen mit kleinem Trägheitsmoment und durchweg nur im gasförmigen Zustand. In einigen experimentell sehr schönen Arbeiten[3]) ist es gelungen, die Verbreiterungen bei zweiatomigen Gasen (N_2, O_2, HCl)

[1]) L. Simons, Societas Scientiarum Fennica, Commentationes Physico-Mathematicae VI, Nr. 13, 1932. — [2]) S. Cabannes und A. Rousset, Ann. de phys. **19**, 229, 1933. — [3]) Z. B. F. Rasetti, ZS. f. Phys. **61**, 598, 1930.

Tabelle 13.

Substanz	Frequenz ν	Verschiebung $\Delta\nu$	ϱ_n aus u berechnet	ϱ_n (Simons u. Cabannes)
CCl_4	22 492	459	0,08	0,05
	22 716	217	0,76	0,83
	22 392	313	0,76	0,79
C_6H_6	23 707	991	0,10	0,07
	21 947			
	21 645	3060	0,24	0,34
	21 758 [1])	2945	0,58	—
		1178		
$C_6H_5CH_3$	22 419	519	0,41	0,34
	22 153	785	0,15	0,10
	23 921			
	23 703	1001	0,09	0,07
	21 953			
	21 908	1030	0.14	0,27
	21 651	3053	0,23	0,32
C_2H_5OH	22 053	886	0,28	0,31
	21 829	2876	0,24	0,14
	21 773	2932	0,24	0,23
	21 728	2977	0,58	0,87
$(CH_2)_6$	22 138	800	0,10	0,06
	21 909	1029	0,76	—
	21 857	2858	0,17	—

in eine Reihe von Rotationslinien aufzulösen und somit den Rotations-Raman-Effekt als Ursache festzustellen. Die Ergebnisse stimmen dabei mit der Theorie durchaus überein.

Bei mehratomigen Molekülen werden die Verhältnisse bedeutend unübersichtlicher. Es tritt eine Verschmierung der Rotationslinien ein, so daß man den Eindruck einer Abschattierung der Primärlinien erhält. Geht man vom gasförmigen zum flüssigen Zustand über, so treten weitere Komplikationen auf, denn es ist klar, daß hier der Zustand des Einzelsystems den Einwirkungen der Nachbarsysteme bedeutend mehr ausgesetzt ist. Infolgedessen wird man annehmen können, daß außer der Verbreiterung durch die nicht auflösbaren Rotations-Raman-Linien noch andere Ursachen für die Verbreiterung in Frage kommen.

[1]) Nach Simons sollen $\Delta\nu = 2945$ und 1178 beide einen Depolarisationsfaktor $\varrho_n = 0{,}89$ haben, ich finde jedoch die Frequenz $\nu = 21758$, die sich aus beiden Verschiebungen zusammensetzt, nur schwach verkehrt zirkular polarisiert. Nach Hanle ist $\Delta\nu = 2945$ sicher richtig zirkular polarisiert und kann folglich auch nicht einen Depolarisationsfaktor $\varrho_n = 0{,}89$ haben. Die Verschiebung $\Delta\nu = 1178$ müßte dann verkehrt zirkular polarisiert sein.

Eine eingehende Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten hat Weiler[1]) gegeben. Er untersuchte die Abweichung des für reine Rotation berechneten Intensitätsverlaufs von dem beobachteten. Nach theoretischen Überlegungen von Cabannes und Rocard muß durch die Stöße der Nachbarmoleküle eine Verbreiterung der Primärlinien eintreten, aber auch unter Hinzuziehung dieser Möglichkeit erhält man keine befriedigende Erklärung für den Intensitätsverlauf. Nach Oldenberg[2]) sollen bei allen Energieumsetzungen zwischen dem auftreffenden Lichtquant und dem getroffenen Gebilde stets alle Kombinationsmöglichkeiten zwischen der Strahlungsenergie S, der Anregungsenergie A und der kinetischen Energie K bestehen können. Man könnte demnach die Verbreiterung der Rayleigh-Linien auch als eine Wechselbeziehung zwischen der Strahlungsenergie S und der kinetischen Energie K betrachten, was nach der Oldenbergschen Schreibweise $S \rightleftarrows S + K$ auszudrücken wäre. Vorausgesetzt ist dabei die Möglichkeit einer kontinuierlichen Energieübertragung an das Lichtquant und an das Molekül. Die Energieänderung des Primärlichtes kommt dadurch zustande, daß den Nachbarmolekülen kinetische Energie abgegeben bzw. weggenommen wird. Die Stärke der Verbreiterung wäre von der Größe der vorhandenen kinetischen Energie der Moleküle abhängig. Bei den üblichen Versuchstemperaturen würde sie sich z. B. bei Benzol ungefähr über 200 cm^{-1} erstrecken. Nach der Ansicht von Debye[3]) existieren in jedem festen oder flüssigen Körper elastische Wärmewellen, an denen das Licht gestreut wird. Die Streuung wird also als Beugung an dem als räumliches Wärmewellengitter zu denkenden Körper erfolgen. Gross[4]) glaubte die in Frage stehende Verbreiterung der Primärlinien durch die Debyeschen Wärmewellen erklären zu können. Durch zeitliche Dichteschwankungen sollen die geringeren Frequenzänderungen zustande kommen. Weiler stellt demgegenüber fest, daß eine so große Frequenzverschiebung bis 200 cm^{-1} nur zustande kommen kann, wenn die akustische Wellenlänge nicht klein gegenüber der optischen ist, was aber mit den Beobachtungen von Gross in Widerspruch steht, dessen tatsächlich beobachtete gering verschobene Frequenzen einer akustischen Wellenlänge von der Größenordnung der optischen zuzuordnen sind.

Es stehen somit verschiedene Möglichkeiten fest, die für die Verbreiterung der Rayleigh-Linien verantwortlich gemacht werden können. Aber nicht nur die Messung des Intensitätsverlaufs gestattet, über das Auf-

[1]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **68**, 782, 1931. — [2]) O. Oldenberg, Naturwissensch. **18**, 789, 1930. — [3]) P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912. — [4]) E. Gross, ZS. f. Phys. **63**, 685, 1930.

treten dieser oder jener Ursache zu entscheiden. Man kann auch aus dem Verlauf des Depolarisationsgrades auf die Natur der Verbreiterung schließen. Gewöhnlich ist man geneigt, eine auftretende starke Depolarisation als Beweis für das alleinige Vorhandensein der Rotation als Ursache der Verbreiterung hinzunehmen. Offenbar können aber auch andere Verbreiterungen als die Rotationsverbreiterung eine Depolarisation ergeben. Man kann genauere Aussagen machen, wenn man zirkular polarisiertes Primärlicht verwendet und (in der bereits oben angegebenen Weise) den Umkehrfaktor mißt. Liegt reine Rotationsverbreiterung vor, dann müßte (nach Placzek) der Umkehrfaktor ganz unabhängig von der Untersuchungssubstanz den Wert 6 annehmen. Jede andere zusätzliche Art von Verbreiterung wird mit einer Depolarisation verbunden sein und somit den Betrag des Umkehrfaktors herabsetzen[1]).

Die Messung des Umkehrfaktors wurde an Benzol, Toluol, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Äthylalkohol, Cyclohexan und Wasser vorgenommen. Der Wert 6 wurde dabei in keinem Falle erreicht.

Eine Schwierigkeit trat bei allen Messungen dadurch auf, da es nur möglich war, auf der kurzwelligen Seite der Hg-Linie 4047 zu messen. Die Rayleigh-Linien zeigten bei sehr starker Überbelichtung immer eine Verbreiterung nach Rot, die eine ziemlich scharfe Grenze aufweist. Da diese Verbreiterung auch auftrat, wenn das Primärlicht an Papier gestreut wurde, so mußte der Grund in der Hg-Lampe selbst liegen. In der Tat handelt es sich auch um Hg-Banden[2]). Die Schwierigkeit sollte durch Verwendung einer Helium-Lichtspritze, die uns von der Firma Osram, Berlin, freundlicher-

Tabelle 14.

Substanz	Umkehrfaktor U	Depolarisationsgrad ϱ_n
Toluol	1,71	0,63
Benzol	1,65	0,62
Essigsäure	1,42	0,59
Essigsäureanhydrid	1,18	0,54
Wasser	0,78	0,44
Alkohol	0,73	0,42
Cyclohexan	0,65	0,39

[1]) Siehe auch W. Hanle u. F. Heidenreich, Phys. ZS. **35**, 1008, 1934. — [2]) Herr J. Weiler machte uns freundlichst auf die Arbeit von M. Magat, Journ. de phys. et le Radium **5**, 347, 1934 aufmerksam, in welcher die in unmittelbarer Nähe der Hg-Linien liegenden Hg-Banden als Fehlerquelle ausführlich diskutiert werden.

weise zur Verfügung gestellt wurde, vermieden werden. Die Intensität ist aber leider viel geringer als die einer Quecksilberlampe. Man nimmt deshalb lieber die Unannehmlichkeit in Kauf, nur auf der kurzwelligen Seite der Hg-Linie 4047 messen zu können.

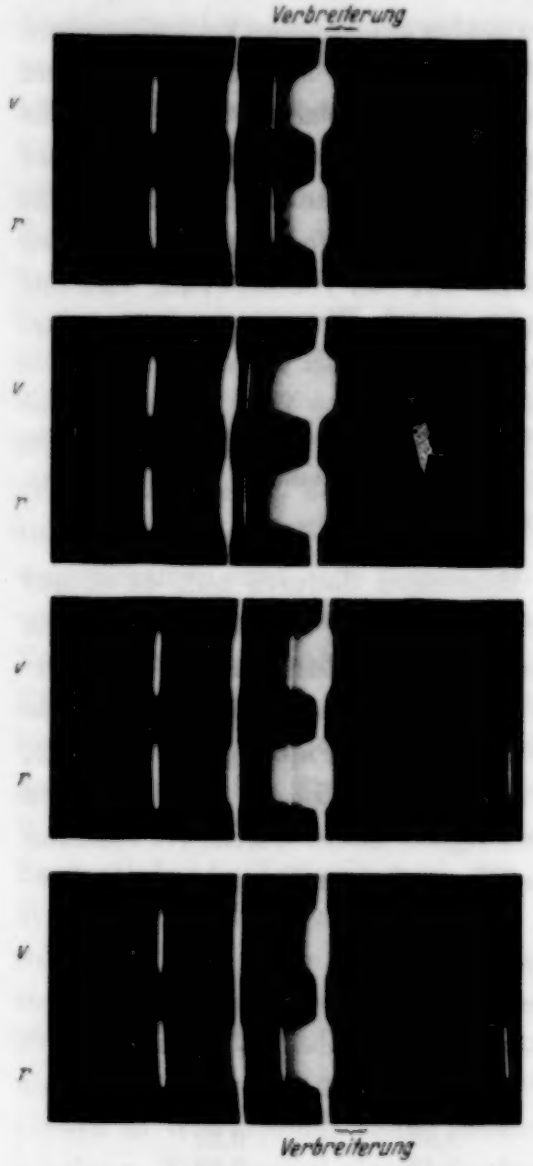


Fig. 1. Verbreiterung der Rayleigh-Linien.

Der Umkehrfaktor wurde im Gebiet von ungefähr 30 bis 50 cm^{-1} Entfernung von der Mitte der Primärlinie aus gemessen. Nach Beendigung der Belichtungszeit von durchschnittlich 50 bis 100 Stunden wurde die photographische Platte ein kleines Stückchen seitlich verschoben (der Verschiebung entsprach auf der Platte eine Strecke von etwa 100 cm^{-1}) und die Primärlinien nochmals mit kurzer Belichtungszeit aufgedruckt, die dann bei der Ausmessung der Photometerblätter als Marken dienten und eine recht genaue Auswertung erlaubten. Die nebenstehende Abbildung zeigt die bei Toluol, Benzol, Äthylalkohol und Cyclohexan erhaltenen Primärlinien-Verbreiterungen.

Der experimentell erhaltene Wert des Umkehrfaktors wurde stets mit dem Betrage der durch die Apparatur hervorgerufenen Fälschung korrigiert. Die Abweichung der für den Umkehrfaktor aus verschiedenen Platten gefundenen Werte voneinander beträgt maximal 5%. — In der vorstehenden Tabelle sind die für die einzelnen Substanzen gefundenen Werte zusammengestellt.

Man sieht, daß der Umkehrfaktor nicht konstant ist, sondern mit wachsender Anisotropie der Moleküle zunimmt. Es wird aber auch bei stark anisotropen Molekülen niemals der theoretisch geforderte Wert 6 erreicht. Man muß also annehmen, daß für die Verbreiterung der Rayleigh-Linien noch andere Ursachen außer der Rotation existieren. Selbst wenn man den theoretischen Wert 6 für U durch den experimentell gefundenen von 3,5 ersetzt (siehe S. 288), ist die Abweichung der bei den einzelnen Molekülen gefundenen Werte von 3,5 doch so beträchtlich, daß damit das Vorhandensein anderer Verbreiterungsursachen einwandfrei bewiesen wird.

4. Die Polarisation beim Rotationsschwingungs-Raman-Effekt. Bestätigung des Auftretens von Rotationsschwingungs-Raman-Banden im flüssigen Ammoniak.

Photographiert man ein Raman-Spektrum mit großer Dispersion, so fällt sofort die verschiedene Breite der Raman-Linien auf. Neben ziemlich scharfen Streulinien bemerkt man ganz breite verwaschene „Linien", die schon eher als Banden anzusprechen sind. Es ist in der Tat auch richtiger, von „Raman-Banden" statt von „Raman-Linien" zu sprechen.

Der im vorhergehenden Abschnitt (s. S. 289) erörterte „Rotations-Raman-Effekt" ergibt eine Verbreiterung der Rayleigh-Linien. Die Rotation gibt aber auch in Kopplung mit der Schwingung einen „Rotations-Schwingungs-Raman-Effekt", der sich gewöhnlich in einer Verbreiterung der Schwingungs-Raman-Linien äußert[1]).

Es treten also „Rotations-Schwingungs-Raman-Banden" auf, die aus der Schwingungs-Raman-Linie (Q-Zweig) und den rechts und links davon liegenden Rotationszweigen bestehen, die praktisch eine Abschattierung des

[1]) Nach G. Placzek (Handb. d. Radiologie VI/2, S. 352) können außer der Verbreiterung der Streulinien durch die Rotation auch noch andere Ursachen eine Verbreiterung hervorrufen. Es ist dabei vor allem an die Anharmonizität zu denken. Die von verschiedenen Schwingungsniveaus ausgehenden Raman-Frequenzen besitzen nicht genau gleiche Frequenz. Da bei den Versuchen gewöhnlich Zimmertemperatur herrscht und sich folglich eine ganze Anzahl Moleküle im angeregten Zustand befindet, so wird durch die geringen Abweichungen der Übergangsfrequenzen voneinander eine Aufspaltung bzw. eine Verbreiterung der Streulinien eintreten können. — Weiter könnte für eine Verbreiterung eine große Anzahl sehr eng benachbarter Eigenfrequenzen verantwortlich sein. Ähnlich ist auch eine Verbreiterung bei dem Auftreten von frei drehbaren Gruppen zu erwarten, die Schwingungsfrequenzen müßten dabei mit der Lage der drehbaren Gruppen veränderlich sein. — Auf die Struktur der Streulinien ist weiter der Isotopieeffekt und schließlich noch der Dopplereffekt von Einfluß. Im letzten Falle ist jedoch die Verbreiterung vom Beobachtungswinkel abhängig.

Linienkerns nach beiden Seiten ergeben, so daß der Eindruck einer verwaschenen Linie entsteht. Beide Anteile unterscheiden sich ganz charakteristisch durch ihre Polarisation. Schon bei meinen ersten Polarisationsmessungen mit der Zirkularpolarisationsmethode fiel mir auf, daß der verkehrt zirkular polarisierte Anteil einer Raman-Linie immer breiter als der richtig zirkular polarisierte ist, was auch das nachstehende Bild deutlich zeigt.

Bei Cyclohexan sind die beiden Raman-Linien $\Delta\nu = 2920$ und $\Delta\nu = 2940\,\mathrm{cm}^{-1}$ in dem unteren Spektrum, das dem richtig zirkular

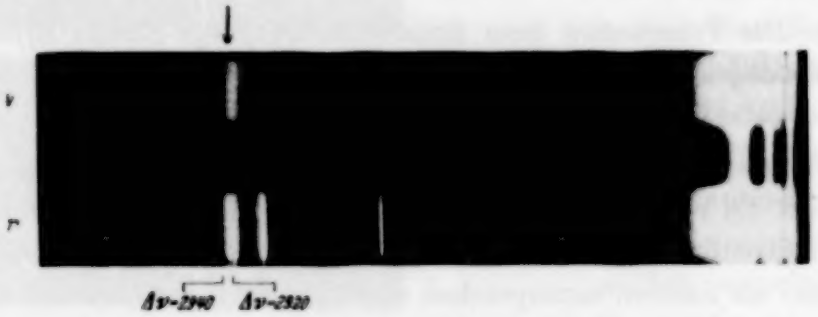


Fig. 2. Raman-Spektrum von Cyclohexan.

polarisierten Anteil entspricht, deutlich als zwei getrennte Linien zu erkennen, während sie im oberen Spektrum (verkehrt zirkular polarisierter Anteil) als eine einzige breite Linie erscheinen.

Theoretisch ist die Erscheinung durchaus verständlich. Die Überlegungen sind dabei ganz analog den bei der Erklärung des Rotations-Raman-Effekts angestellten. Man muß nur an Stelle der Polarisierbarkeit jetzt die Polarisierbarkeitsänderung während der Schwingung betrachten, die man in zwei Anteile zerlegen kann. Der erste Anteil ist kugelsymmetrisch, zeigt keine Rotationsstruktur und gibt bei zirkular polarisierter Einstrahlung richtig zirkular polarisiertes Streulicht. Der zweite Teil dagegen, der für die Anisotropie der Polarisierbarkeitsänderung verantwortlich ist, ergibt verkehrt zirkular polarisiertes Licht und eine Verteilung der Intensität auf die einzelnen Rotationszweige. Man muß also durch Untersuchung des Polarisationszustandes mit der Zirkularpolarisationsmethode das Auftreten von Rotationszweigen einer Rotationsschwingungs-Raman-Bande feststellen können. Die Rotationszweige sind stets verkehrt zirkular polarisiert.

Ich versuchte auf diese Art eine Entscheidung über die Existenz von Rotationszweigen einer Rotationsschwingungs-Raman-Bande in Streuspektrum des Ammoniaks in wässeriger Lösung zu treffen.

Das Raman-Spektrum von Ammoniak ist mehrfach untersucht worden, dabei haben Wood[1]), Dickinson, Dillon, Rasetti[2]) im gasförmigen NH_3 nur die Verschiebung $\Delta\nu = 3334\ cm^{-1}$ gefunden. Das Streuspektrum des flüssigen Ammoniaks und des Ammoniaks in wässeriger Lösung zeigte außerdem einige schwache Banden, die man als breitere Schwingungs-Raman-Linien ansah. Sie wurden nach Dadieu und Kohlrausch[3]) als eine Polimerisationserscheinung erklärt, die bei Ammoniak ähnlich wie bei Wasser auftreten soll. Es sollen sich beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand des Ammoniaks im Bereich der Frequenz $\Delta\nu = 3334\ cm^{-1}$ zwei neue Schwingungsfrequenzen zeigen. — Kastler[4]) gab eine andere Erklärung, indem er die auf beiden Seiten von der Verschiebung $\Delta\nu = 3334\ cm^{-1}$ liegenden schwachen Banden als die zugehörigen Rotationszweige der Schwingungs-Raman-Linie deutete.

Langseth[5]) hat diese Ansicht von Kastler bestätigt. Er nahm eine genaue Ausmessung der seitlich von der als Q-Zweig angesehenen Raman-Linie $\Delta\nu = 3334\ cm^{-1}$ liegenden Banden vor, die er bei Anwendung großer Dispersion sogar in eine Reihe von Rotationslinien auflösen konnte. Eine eventuelle Beeinträchtigung durch die fast an gleicher Stelle liegenden Wasserbanden vermied er durch Untersuchung der wässerigen Ammoniaklösungen in verschiedenen Konzentrationen. Im Gegensatz zur allgemeinen Ansicht, daß eine Untersuchung der Rotationsstruktur in Flüssigkeiten nicht möglich sei, wurde bewiesen, daß bei dem kleinen Trägheitsmoment des NH_3-Moleküls die Verschiebungen der Rotationsschwingungsbanden von der Schwingungs-Raman-Linie genügend groß sind, um eine einwandfreie Bestimmung zu ermöglichen. Die als P- und R-Rotationszweige festgestellten Banden liegen bei Ammoniak ungefähr $80\ cm^{-1}$ vom Q-Zweig entfernt.

Ein endgültiger Beweis für die Richtigkeit der Versuche und Berechnungen Langseths schien möglich, wenn es gelang, bei Bestimmung des Polarisationszustands der Linien mit der Zirkularpolarisationsmethode die verkehrte Zirkularpolarisation der fraglichen schwachen Banden festzustellen. Die Aufnahmen zur Bestimmung des Polarisationszustandes wurden mit großer Dispersion hergestellt (Kamera $f = 27$ cm), um die vorliegenden Verhältnisse einwandfrei erkennen zu können. Bei der Untersuchung der nur schwach streuenden 25%igen wässerigen Ammoniaklösung mußte zur

---

[1]) R. W. Wood, Phys. Rev. **33**, 1097, 1929 und R. W. Wood, Phil. Mag. **7** 744, 1929. — [2]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon u. F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929. — [3]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Naturwissensch. **18**, 154, 1930. — [4]) A. Kastler, C. R. **192**, 1032, 1931. — [5]) A. Langseth, ZS. f. Phys. **77**, 60, 1932.

Erzielung genügender Intensität der sehr schwachen Banden über 100 Stunden belichtet werden.

Die starke Linie $\Delta \nu = 3334\ \mathrm{cm}^{-1}$ ergab sich gut richtig zirkular polarisiert, während die beiden schwachen Banden eindeutig verkehrte Zirkularpolarisation zeigten. Sie sind somit als Rotationsschwingungs-Raman-Linien festgestellt, die Ergebnisse von Langseth sind vollkommen bestätigt.

5. Experimentelle Feststellung der Polarisation der Raman-Linien von CS_2 in Abhängigkeit von der erregenden Frequenz mit der Zirkularpolarisationsmethode.

Im allgemeinen wurde gefunden, daß die Polarisation der Raman-Linien von der Erregungsfrequenz unabhängig ist. Dabei kamen bei allen zur Prüfung dieser Tatsache angestellten Untersuchungen mit Quecksilber-Primärlicht in der Hauptsache die Linien 3650, 4047, 4078, 4348 und 4538 Å als erregende Linien in Frage. Es wurden zwischen den Polarisationen der von verschiedenen Hg-Linien erregten gleichen Verschiebung nie Unterschiede gefunden. Das ist theoretisch auch durchaus verständlich, denn eine Abhängigkeit der Polarisation von der Höhe der erregenden Frequenz ist nur in der Nähe der Resonanzstellen, die meist zeimlich weit entfernt im ultravioletten Gebiet liegen, zu erwarten. Ich selbst habe auch bei allen meinen Polarisationsuntersuchungen nie eine Abhängigkeit der Polarisation von der Erregungsfrequenz bemerkt. Jedenfalls müßte ein derartiger Effekt (wenn er vorhanden ist) so klein sein, daß er noch innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

Im Gegensatz dazu hat Sirkar in mehreren Arbeiten[1]) die Abhängigkeit der Polarisation der Raman-Linien von der Frequenz der erregenden Linie gemessen und eine Dispersion der Polarisation gefunden. Bei Schwefelkohlenstoff untersuchte er die von den Hg-Linien 4047, 4358 und 5461 Å erregte Raman-Frequenz $\Delta \nu = 655\ \mathrm{cm}^{-1}$ und fand die in Tabelle 15 aufgeführte Abhängigkeit. (Die Werte für den Umkehrfaktor U wurden aus den von Sirkar angegebenen Werten für ϱ_n von mir berechnet.)

Tabelle 15.

Å	ϱ_n	$U_{\text{berechnet}}$
4047	0,45	0,8
4358	0,52	1,1
5461	0,60	1,5

Die Zunahme der Polarisation mit der Wellenlänge der erregenden Frequenz ist theoretisch vollkommen unverständlich. Es müßte sich eher

[1]) S. C. Sirkar, Ind. Journ. of Phys. **8**, 415, 1933; Current Science **1**, 347, 1933, Nr. 11.

(im Gegensatz zu dem von Sirkar gefundenen Verhalten) eine Verminderung der Depolarisation mit zunehmenden Wellenlängen ergeben, denn die Entfernung von der im ultravioletten Gebiet liegenden Resonanzstelle (in deren Nähe wohl eine größere Depolarisation zu erwarten wäre) nimmt zu! Es erschien deshalb wünschenswert, eine Prüfung mit der Zirkularpolarisationsmethode vorzunehmen. Nach Sirkars Ergebnissen müßten sich dabei die von $\lambda_{Hg} = 4047$ angeregte Raman-Linie $\Delta\nu = 655\ \mathrm{cm}^{-1}$ schwach richtig, die von $\lambda_{Hg} = 4358$ angeregte gleiche Verschiebung völlig unpolarisiert ergeben. Im Gegensatz dazu wurde von Hanle[1]) eindeutig richtige Zirkularpolarisation in beiden Fällen festgestellt. Bei Berücksichtigung der nicht übermäßig guten Meßgenauigkeit bei allen Polarisationsmessungen wäre es allerdings denkbar, daß die voneinander abweichenden Werte nur verschiedene Ergebnisse vortäuschen, da sie alle noch innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Mit Sicherheit ist aber anzunehmen, daß bei Erregung mit $\lambda_{Hg} = 5461$ eine Entscheidung möglich ist. Es müßte sich also dabei nach Sirkar die Frequenzverschiebung $\Delta\nu = 655\ \mathrm{cm}^{-1}$ verkehrt zirkular polarisiert ergeben.

Zur experimentellen Prüfung wurde der größte Wert auf die Erzeugung gut zirkular polarisierten Lichtes im fraglichen Gebiet gelegt. Die Abweichung von der 100%igen Zirkularpolarisation betrug, wie auch sonst, nur 4 bis 5%. Die Aufnahmen wurden auf Perutz-Peromnia-Platten gemacht, die im gelben und grünen Spektralbereich eine ganz ausgezeichnete Empfindlichkeit besitzen. Die Belichtungszeiten betrugen deshalb, obgleich das Streuvermögen gegenüber der Erregung mit den blauen bzw. violetten Hg-Linien schon bedeutend geringer ist, nur ungefähr 75 Stunden. Es wurde mit einer Kamera der Brennweite $f = 27$ cm gearbeitet, um eine einwandfreie Erkennbarkeit der vorliegenden Verhältnisse zu ermöglichen.

Die in Frage stehende Raman-Frequenz $\nu = 17635\ \mathrm{cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 655\ \mathrm{cm}^{-1}$) ergab sich eindeutig richtig zirkular polarisiert. Es wurden aber auch die von den beiden gelben Hg-Linien ($\lambda = 5770$ und 5791 Å) angeregten Raman-Linien der Verschiebung $\Delta\nu = 655\ \mathrm{cm}^{-1}$ gefunden. Sie zeigten ebenfalls ganz eindeutig richtig zirkulare Polarisation. Den gefundenen Verhältnissen würde im Falle der Anregung mit unpolarisiertem Licht ein Depolarisationsgrad $\varrho_n < 0{,}5$ entsprechen, was im Gegensatz zu den Ergebnissen Sirkars steht.

Die nachstehende Fig. 3 zeigt deutlich, daß die Verschiebung $\Delta\nu = 655\ \mathrm{cm}^{-1}$ stets richtig zirkular polarisiert ist. Im oberen Bilde ist

[1]) W. Hanle, Ann. d. Phys. **15**, 345, 1932.

eine ältere Aufnahme von Hanle wiedergegeben, die eindeutig den Polarisationszustand der durch Hg 4047 und 4358 Å angeregten Raman-Frequenzen anzeigt. Das untere Bild beweist die richtige Zirkularpolarisation der durch Hg 5461, 5770 und 5791 Å angeregten Verschiebung $\Delta\,\nu = 655\ \mathrm{cm}^{-1}$.

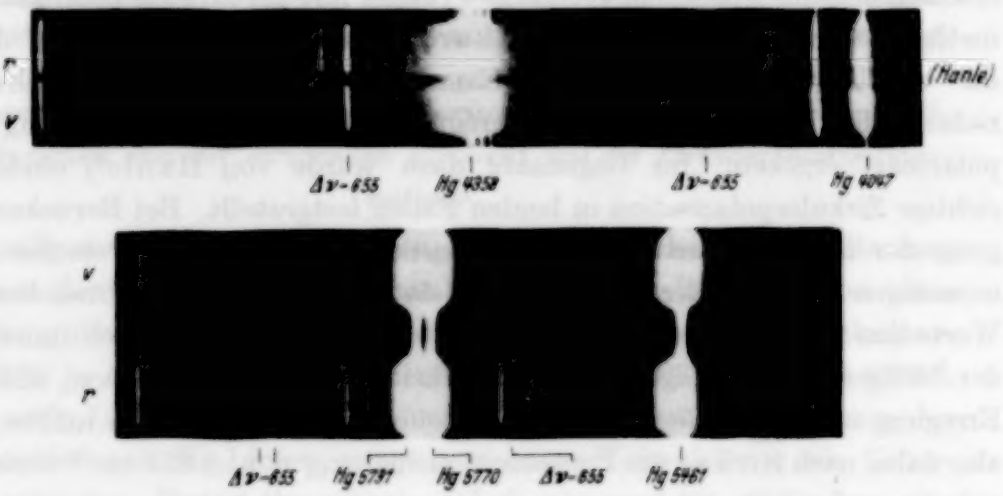


Fig. 3.

Es dürfte daher die von Sirkar gefundene Zunahme der Depolarisation mit der Wellenlänge auf Meßfehlern beruhen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden mit der Methode der Zirkularpolarisation die Raman-Spektren von Dichloräthylen cis und trans, Perchloräthylen, Hexachloräthan, Cyclohexan und Essigsäureanhydrid auf ihren Polarisationszustand untersucht. Die gefundenen Werte lassen sich gut den für ähnlich gebaute Moleküle gefundenen Werten angliedern.

2. Der von der Placzekschen Theorie der Polarisation der Raman-Streuung geforderte Zusammenhang zwischen der linearen und der zirkularen Polarisation wurde bei den Raman-Linien von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol, Toluol und Cyclohexan quantitativ untersucht. Dabei ergab sich für die richtig zirkular polarisierten Raman-Linien bei der Umrechnung eine bessere Übereinstimmung mit den von anderen Autoren (mit unpolarisiertem Primärlicht) gefundenen Werten für ϱ_n als für die verkehrt zirkular polarisierten Linien.

3. Die meist als unaufgelöste Rotations-Raman-Linien gedeuteten Verbreiterungen der Rayleigh-Linien wurden mit der Zirkularpolarisationsmethode auf ihren Polarisationszustand untersucht. Bei reiner Rotationsverbreiterung müßten die Verbreiterungen gut verkehrt zirkular polarisiert

sein. Die Stärke der Verbreiterung wächst mit der Anisotropie der Moleküle. Jede andere Art von Verbreiterung muß eine Depolarisation ergeben. Es wurde nur bei Toluol, Benzol, Essigsäure und Essigsäureanhydrid eine verkehrt zirkulare Polarisation gefunden. Die Verbreiterungen von Äthylalkohol, Wasser und Cyclohexan sind richtig zirkular polarisiert. Es müssen also in Flüssigkeiten außer der Rotationsverbreiterung noch andere Verbreiterungen auftreten, die von der gleichen Größenordnung sind.

4. Die von Langseth als Rotationszweige der Schwingungs-Raman-Linie erklärten schwachen Banden, wie sie im Ammoniak auftreten, wurden mit der Zirkularpolarisationsmethode untersucht und eindeutig verkehrt zirkular polarisiert gefunden. Damit ist ihr Charakter als Rotationszweige einer Rotationsschwingungs-Raman-Bande entschieden.

5. Eine von Sirkar im Raman-Streuspektrum des Schwefelkohlenstoffs gefundene Dispersion der Polarisation, derartig, daß der Depolarisationsfaktor einer bestimmten Verschiebung mit der Frequenz der erregenden Linie abnimmt, konnte mit der Zirkularpolarisationsmethode widerlegt werden. Entgegen einer nach Sirkar zu erwartenden verkehrten zirkularen Polarisation bei Erregung mit Hg-Linien niedrigerer Frequenz wurde überall deutlich richtig zirkulare Polarisation der untersuchten Verschiebung $\Delta\,\nu = 655\ \mathrm{cm}^{-1}$ gefunden.

Ganz besonders möchte ich Herrn Professor W. Hanle für die Anregung zu dieser Arbeit und sein ständig förderndes Interesse, dessen ich mich stets erfreuen durfte, aufrichtig danken. Ferner danke ich Herrn Geheimrat Wien für die Bereitstellung der Institutsmittel, der Firma Carl Zeiss, Jena, für einen großen Nicol und der Firma Wacker A.-G., München, für die Überlassung einiger Untersuchungssubstanzen.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

Über Häufigkeit und Größe der von den kosmischen Ultrastrahlen in Blei ausgelösten Schauer.

Von **H. Geiger** und **O. Zeiller** in Tübingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1935.)

Es werden unter verschiedenen geometrischen Bedingungen die Dreifach- und Vierfachkoinzidenzen abgezählt, welche die aus Blei austretenden kosmischen Strahlenschauer in einer Zählrohranordnung auslösen. Aus den gefundenen Zahlen errechnet sich, daß aus einer 1,5 cm dicken Bleischicht im Mittel 0,6 Schauer pro Stunde und Quadratzentimeter austreten. Die gleichen Versuche ermöglichen auch Aussagen über die Größe der Schauer. Bestehen diese nur aus ionisierenden Strahlen, z. B. Elektronen, so gehören im Durchschnitt zu einem Schauer sechs solche Strahlen. Bestehen aber die Schauer nach Geiger und Fünfer aus je einem sehr energiereichen Elektronenpaar (*C*-Strahlen) und einer von ihnen ausgelösten Bremsstrahlung (*D*-Strahlen), so müssen mit jedem *C*-Elektron aus einer Bleiplatte rund 200 *D*-Quanten austreten. Unter dieser Voraussetzung lassen sich nicht nur die Fünferschen „Rückstrahleffekte" zwanglos erklären (Ziff. 7), sondern auch die von Zeiller beobachteten Anomalien bei der Absorption von Schauerstrahlen (Ziff. 6 und 8). Wie ferner durch unmittelbare Aufnahme einer Absorptionskurve festgestellt werden konnte, beträgt der mittlere Absorptionskoeffizient der *D*-Strahlen rund 1 cm^{-1} Pb. Dies entspricht einer Quantenenergie von etwa $6 \cdot 10^8$ e-Volt.

1. Vorbemerkung. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1]) wurde der Versuch gemacht, die verschiedenen Strahlenarten, welche im Komplex der kosmischen Ultrastrahlung auftreten, in einem einfachen Schema zusammenzufassen. Nach diesem Schema lösen die primären Ultrateilchen in der Atmosphäre sehr energiereiche Photonen (*B*-Strahlen) aus, die sich ihrerseits beim Durchgang durch Materie in Elektronenpaare (*C*-Strahlen) umsetzen. Diese *C*-Strahlen werden dann unter Bildung einer kräftigen Bremsstrahlung (*D*-Strahlung) in der Materie absorbiert. Mit diesen Vorstellungen lassen sich vor allem die Sekundäreffekte der Ultrastrahlung, insbesondere die Rossische Koinzidenzkurve und der Fünfersche Rückstrahleffekt, befriedigend deuten. Zu den anderen Erfahrungstatsachen auf dem Gebiete der kosmischen Ultrastrahlung steht das Schema zumindest nicht im Widerspruch.

Halten wir uns an dieses Schema, so entstehen, wie in der genannten Arbeit bereits dargelegt wurde, die Dreifachkoinzidenzen der Rossischen Koinzidenzkurve durch das Zusammenwirken der *C*- und *D*-Strahlen bzw. der von den *D*-Strahlen ausgelösten Photo- und Compton-Elektronen

[1]) H. Geiger u. Erwin Fünfer, ZS. f. Phys. **93**, 543, 1935.

(*E*-Strahlen). Die Gesamtheit aller dieser durch einen einzelnen Primärakt direkt und indirekt ausgelösten Strahlen soll als Schauer bezeichnet werden. Es war Ziel der vorliegenden Arbeit, mit Hilfe einfacher Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu bestimmten Aussagen über die Häufigkeit solcher Schauer und über die Zahl der zu einem Schauer gehörenden Strahlen zu kommen.

2. Zahl der Schauer bei verschiedenen Zählrohranordnungen. Das Ziel der folgenden Betrachtung ist eine Abschätzung der Zahl der Schauer, welche aus einer Bleiplatte pro Stunde und Quadratzentimeter austreten, wobei unter Schauer immer eine größere Zahl gleichzeitig auftretender Sekundärstrahlen verstanden sein soll. Eine solche Abschätzung läßt sich durchführen, wenn man in einer Anordnung wie Fig. 1 die Zahl der Dreifach- und Vierfachkoinzidenzen miteinander vergleicht. Die Ergebnisse solcher Abzählungen sind in Tabelle 1 eingetragen; dabei gründet sich jede dort

Tabelle 1. Zahl der Dreifach- und Vierfachkoinzidenzen im Falle eines Schauers, gemessen mit Anordnung I.

Koinzidenzen zwischen den Rohren:	-1-2-4-	-1-2-3-4-	-2-3-4-	-1-2-3-4-
Mit Bleischicht P . . .	54,0	20,1	43,1	18,7
Ohne Bleischicht P . .	16,8	3,2	23,5	2,7
Differenz, d. h. Wirkung von P allein	37,2	16,9	19,6	16,0
Koinzidenzzahlverhältnis vierfach/dreifach . . .	0,45 (Ansprechwahrscheinlichkeit von Rohr 3)		0,82 (Ansprechwahrscheinlichkeit von Rohr 1)	

angegebene Koinzidenzzahl im Mittel auf eine 15stündige Registrierzeit; eine Zeiteinsparung war aber insofern möglich, als Dreifach- und Vierfachkoinzidenzen gleichzeitig gezählt werden konnten.

Macht man die in Ziff. 5 näher erörterte Annahme, daß bei Auftreten eines Schauers die Ansprechwahrscheinlichkeiten der vier Zählrohre voneinander unabhängig sind, so errechnen sich die Wahrscheinlichkeiten für eine Vierfach- bzw. Dreifachkoinzidenz wie folgt:

$$W'''' = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \cdot W_4,$$
$$W''' = W_1 \cdot W_2 \cdot W_4.$$

Dabei bedeuten W_1, W_2 . . . die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Rohre 1, 2 usw. Das Verhältnis W''''/W''' ist gleich dem Verhältnis der Koinzidenzzahlen -1-2-3-4- und -1-2-4- und auch gleich der Ansprechwahrscheinlich-

keit W_3 von Rohr 3. Aus der letzten Zeile der Tabelle 1 entnimmt man also, daß bei Auftreten eines Schauers dem Rohr 3 die Ansprechwahrscheinlichkeit 0,45 zukommt. Dieselben Ansprechwahrscheinlichkeiten können für die Rohre 2 und 4 angenommen werden, da diese dicht neben Rohr 3 angeordnet sind. Dagegen ergibt sich aus dem Verhältnis der Koinzidenzzahlen -1-2-3-4- zu -2-3-4- für das obere Zählrohr eine rund doppelt so große Ansprechwahrscheinlichkeit, nämlich 0,82. Das Verhältnis der Ansprechwahrscheinlichkeiten 0,4 zu 0,8 entspricht in erster Näherung dem Verhältnis der mittleren Raumwinkel, unter denen die Zählrohre (Länge 27 cm. Durchmesser 3 cm) von dem Bleistück P aus erscheinen. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Dreifachkoinzidenz -1-2-4- im Moment eines Schauers ergibt sich nunmehr zu:

$$W = 0{,}45 \cdot 0{,}45 \cdot 0{,}82 = 0{,}17.$$

Da nach Tabelle 1 pro Stunde 37 Dreifachkoinzidenzen -1-2-4- beobachtet werden, so ist die Zahl aller unterhalb von P pro Stunde auftretenden Schauer auf $N = 37/0{,}17 \approx 220$ einzuschätzen.

Um festzustellen, inwieweit das bisherige Ergebnis durch die spezielle Versuchsapparatur beeinflußt war, haben wir zwei weitere Meßreihen mit den Anordnungen II und III durchgeführt (Fig. 2 und 3). Wie durch die

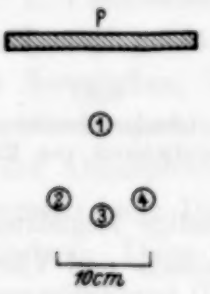


Fig. 1.
Koinzidenzanordnung I.

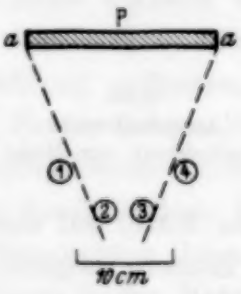


Fig. 2.
Koinzidenzanordnung II.

Fig. 3.
Koinzidenzanordnung III.

gestrichelten Linien angedeutet wird, sind die Zählrohre jetzt so angeordnet, daß kein aus P kommender Strahl *zwei* Rohre durchsetzen kann. Die Bleischicht P befand sich bei Anordnung II in 13 cm Abstand von den oberen Zählrohren und war 20 cm breit; bei Anordnung III waren die entsprechenden Größen 6,5 und 15 cm. Die Lage der Zählrohre zueinander war in beiden Fällen dieselbe. Tabelle 2 enthält die Meßergebnisse. Auffallend ist, daß bei beiden Anordnungen II und III ein erheblicher Unterschied in den Ansprechwahrscheinlichkeiten der Rohre 1 und 2 vorhanden ist. Die in die letzte Zeile der Tabelle eingetragenen Zahlen besagen nämlich,

Tabelle 2. Zahl der Dreifach- und Vierfachkoinzidenzen im Falle eines Schauers, gemessen mit den Anordnungen II und III.

Koinzidenzen zwischen den Rohren:	Anordnung II				Anordnung III			
	2-3-4	1-2-3-4	1-3-4	1-2-3-4	2-3-4	1-2-3-4	1-3-4	1-2-3-4
Mit Bleischicht P . . .	87,5	13,5	23,2	11,1	83,5	10,6	23,1	10,4
Ohne Bleischicht P . .	55,0	4,2	9,0	3,2	55,0	4,2	9,0	3,2
Differenz, d. h. Wirkung von P allein . . .	32,5	9,3	14,2	7,9	28,5	6,4	14,1	7,2
Koinzidenzzahlverhältnis vierfach/dreifach	0,28 (Ansprechwahrscheinlichkeit von Rohr 1)		0,56 (Ansprechwahrscheinlichkeit von Rohr 2)		0,22 (Ansprechwahrscheinlichkeit von Rohr 1)		0,51 (Ansprechwahrscheinlichkeit von Rohr 2)	

daß beide Male Rohr 2 mit einer rund doppelt so großen Wahrscheinlichkeit auf einen Schauer anspricht als Rohr 1. Der Grund hierfür dürfte wesentlich darin liegen, daß für eine Dreifachkoinzidenz -1-3-4- ein stärker divergentes Strahlenbündel erforderlich ist als für eine Koinzidenz -2-3-4-.

Auf Grund der Zahlen der Tabelle 2 berechnet sich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Vierfachkoinzidenz im Moment eines Schauers

$$\text{bei Anordnung II zu } (0{,}28)^2 \cdot (0{,}56)^2 = 0{,}0246,$$
$$\text{bei Anordnung III zu } (0{,}22)^2 \cdot (0{,}51)^2 = 0{,}0126.$$

Die Zahl der aus der Bleischicht P pro Stunde austretenden Schauer errechnet sich dann aus den Mittelwerten der in Tabelle 2 angegebenen Koinzidenzzahlen

$$\text{für Anordnung II zu } 8{,}6/0{,}0246 = 350,$$
$$\text{für Anordnung III zu } 6{,}8/0{,}0126 = 540.$$

3. Austrittsstellen der Schauer. Um aus den bisherigen Ergebnissen weitere Folgerungen ziehen zu können, war es wichtig zu wissen, ob die von den Zählrohren erfaßten Schauer gleichmäßig aus der ganzen Oberfläche der Bleiplatte P kommen oder ob man ihre Ursprungsstellen wesentlich in den mittleren Teilen der Bleischicht zu suchen hat. Um hierüber ein Urteil zu gewinnen, haben wir bei einer Anordnung ähnlich II eine orientierende Messung mit 40 cm langen Bleistreifen durchgeführt, deren Breite $a\,a$ von 5 bis 30 cm variiert wurde (Fig. 2). Die Bleistreifen lagen dabei an der Stelle P symmetrisch zu den Zählrohren. Tabelle 3 enthält die gefundenen Koinzidenzzahlen, die sich mit Ausnahme der eingeklammerten, weniger gesicherten Zahlen auf 20stündige Beobachtungszeiten stützen.

Der ohne Blei gemessene Nulleffekt ist bereits in Abzug gebracht. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob es berechtigt war, den Nulleffekt jeweils in voller Höhe abzuziehen; da er möglicherweise durch das Einschalten wachsender Bleischichten eine systematische Verminderung erfahren haben konnte. Diese Unsicherheit fiel insofern ins Gewicht, als der Nulleffekt bei den Dreifachkoinzidenzen den hohen Wert von 45,5 Kz/Std. erreichte; bei den Vierfachkoinzidenzen belief er sich dagegen nur auf 3,4 Kz/Std.

Tabelle 3. Abhängigkeit der Koinzidenzzahlen von der Breite der Bleischicht (Anordnung II).

Breite der Bleischicht in cm	Koinzidenzzahlen	
	dreifache	vierfache
5	(12,5)	(1,8)
10	19,0	5,8
20	26,4	9,4
30	35,1	13,0

Die Tabelle zeigt, daß die Vierfachkoinzidenzzahl etwa proportional mit der Oberfläche der Bleischicht anwächst. Bei den Dreifachkoinzidenzen erfolgt dagegen der Anstieg wesentlich langsamer, was dahin gedeutet werden kann, daß die erfaßten Schauer häufiger aus den Mittel- als aus den Randgebieten der Bleischicht kommen. Ob diese Deutung aber berechtigt ist, ist zweifelhaft, weil sich der oben vermutete Gang des Nulleffektes gerade in diesem Sinne auswirken würde. Zusammenfassend möchten wir also feststellen: für Überschlagsrechnungen darf angenommen werden, daß die bei den Anordnungen I bis III beobachteten Schauer aus allen Teilen der Bleischicht in gleicher Häufigkeit austreten. Eine Bevorzugung der mittleren Gebiete ist nicht mit Sicherheit erwiesen.

4. Zahl der Schauer pro Primärstrahl. Bei Anordnung II besaß die Bleischicht, aus der die Schauer kamen, eine Oberfläche von $40 \cdot 20 = 800$ cm^2. Aus dieser Schicht treten nach Ziff. 2 pro Stunde 350 Schauer aus. Unter der in Ziff. 3 kontrollierten Annahme, daß die Schauer in etwa gleichem Betrag aus allen Teilen der Bleischicht kommen, ergibt sich die Zahl der Schauer pro Stunde und Quadratzentimeter Blei zu:

$$N_{II} = 350/800 = 0{,}4.$$

Entsprechende Rechnungen für die Anordnungen I und III ergeben:

$$N_{I} = 220/800 = 0{,}3,$$
$$N_{III} = 540/600 = 0{,}9.$$

Eine weitergehende Übereinstimmung der drei unter sehr verschiedenen geometrischen Bedingungen durchgeführten Messungen ist kaum zu erwarten. Indem wir den mit den Anordnungen II und III gefundenen Werten doppeltes Gewicht geben, erhalten wir als Mittelwert für die Zahl der Schauer, welche aus einer 1,5 cm dicken Bleiplatte pro Stunde und Quadratzentimeter austreten: $N = 0{,}6$. Da nun nach den Messungen verschiedener Autoren auf 1 cm² Oberfläche pro Stunde rund 60 kosmische Primärstrahlen einfallen, ist also etwa jeder hundertste Primärstrahl, der eine 1,5 cm dicke Bleischicht durchsetzt, mit einem Schauer verkoppelt.

Eine Überprüfung der gefundenen Schauerhäufigkeit ist in folgender Weise möglich: wir berechnen aus den gewonnenen Erfahrungen für Anordnung II die Zahl der Zweifachkoinzidenzen -2-4- und vergleichen den gefundenen Wert mit dem Experiment. Da aus der Bleischicht pro Stunde und Quadratzentimeter 0,6 Schauer austreten und die wirksame Fläche 800 cm² betrug, sind $0{,}6 \cdot 800 \cdot 0{,}56 \cdot 0{,}28 = 75$ Kz/Std. zu erwarten. Die Faktoren 0,56 und 0,28 sind dabei gemäß Tabelle 2 die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Zählrohre 2 und 4. Experimentell wurden in einer elfstündigen Meßreihe festgestellt: mit Blei 380, ohne Blei 292 Kz/Std. Die Differenz, nämlich 88 Kz/Std., gibt den gesuchten Effekt der Bleischicht allein. Die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert ist durchaus befriedigend.

5. Zahl der Strahlen pro Schauer. Würden die von einem Punkt P der Bleiplatte ausgehenden Schauerstrahlen sich gleichmäßig auf den unteren Halbraum verteilen, so wäre für jeden einzelnen Strahl die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Zählrohr zu treffen, gleich dem doppelten Raumwinkel, unter dem dieses Zählrohr von P aus erscheint. Für das Zählrohr 1 in Fig. 2 wird die so berechnete Wahrscheinlichkeit gleich 0,03. Nun zeigen aber schon die Zahlen der Tabelle 2 ebenso wie die Messungen von Zeiller[1]), daß die Zählrohre immer seltener ansprechen, je weiter sie auseinandergerückt werden, weil bei den Schauerstrahlen kleine Divergenzwinkel bevorzugt sind. Man kann die Bevorzugung der kleinen Winkel überschlagsmäßig berücksichtigen, wenn man sich auf die Messungen von Held[2]) stützt, der unter sehr günstigen geometrischen Bedingungen (Abstand der Bleischicht von den Zählrohren 1 m!) die Koinzidenzhäufigkeit in Abhängigkeit vom Divergenzwinkel der die Koinzidenz auslösenden Strahlen

[1]) O. Zeiller, Dissertation Tübingen, 1935; ZS. f. Phys. **96**, 121, 1935. — [2]) W. Held, Staatsexamensarbeit 1934, nicht veröffentlicht. Näheres über diese Messungen in dem Artikel von H. Geiger, Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung. Ergebn. d. Naturwissensch. 1935.

bestimmte. Auf Grund seiner Zahlen erhöht sich die Ansprechwahrscheinlichkeit für Zählrohr 1 (Fig. 2) auf etwas mehr als das Doppelte, nämlich von 0,03 auf 0,07.

Wir vergleichen die Wahrscheinlichkeit $W = 0{,}07$ für das Ansprechen des Zählrohrs 1 auf einen Einzelstrahl mit der experimentell bestimmten Wahrscheinlichkeit $W' = 0{,}28$ für das Ansprechen desselben Zählrohrs im Falle eines Schauers. Diese Wahrscheinlichkeit W' muß selbstverständlich größer sein als W, da jeder Schauer ja aus mehreren Strahlen besteht. Bezeichnet man die Zahl der im Mittel zu einem Schauer gehörenden Strahlen mit n, so treffen bei jedem Schauer auf das Zählrohr 1 im Mittel $0{,}07\,n$ Strahlen. Diese Strahlen müssen mit der Wahrscheinlichkeit $W' = 0{,}28$ das Zählrohr zum Ansprechen bringen, was gleichbedeutend ist mit der Bedingung (Poisson):

$$1 - 0{,}28 = e^{-0{,}07\,n},$$

woraus sich $n = 5$ ergibt. Eine gleiche Rechnung für Rohr 2 führt auf $n = 7$. Man kann also zusammenfassend feststellen, daß bei einem Schauer im allgemeinen nur einige wenige ionisierende Strahlen auftreten, im Mittel vielleicht sechs. Jedenfalls reicht eine kleine Zahl ionisierender Strahlen aus, um die Ergebnisse der Zählrohrmessungen zu verstehen.

Nachdem sich somit die Zahl der zu einem Schauer gehörenden Strahlen als vergleichbar erwiesen hat mit der Zahl der bei einer Messung benutzten Zählrohre, ergeben sich Bedenken gegen die in Ziff. 2 gemachte Annahme, daß die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Zählrohre voneinander unabhängig sind; denn offensichtlich hängt jetzt die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohrs davon ab, ob andere Zählrohre gleichzeitig mit ansprechen müssen oder nicht. Diese Bedenken sind aber insofern hinfällig, als nach den in Ziff. 7 folgenden Ausführungen unser obiger Befund nur ein formales Ergebnis darstellt. In Wirklichkeit treten an Stelle der unmittelbar ionisierenden Strahlen Büschel von Quantenstrahlen, welche bei einem Schauer die Zählrohre zwar in großer Zahl durchsetzen, sie aber doch nur mit einer dem experimentellen Befund entsprechenden Wahrscheinlichkeit zum Ansprechen bringen. Es verbleibt jedoch noch eine Abhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeiten insofern, als in einem Schauer kleine Divergenzwinkel bevorzugt auftreten und infolgedessen zwei Zählrohre desto leichter gemeinsam ansprechen, je näher sie einander liegen. Diese Abhängigkeit ist bei den elementaren Betrachtungen in Ziff. 2 vernachlässigt worden.

6. Härte der D-Strahlen. Da für die folgenden Betrachtungen die Frage nach der Härte der *D*-Strahlen von Wichtigkeit war, haben wir uns bemüht, an diesen Strahlen eine unmittelbare Absorptionsmessung in möglichst

übersichtlicher Weise durchzuführen. Wir griffen auf die Anordnung Fig. 4 zurück, mit der Zeiller (l. c.) erstmalig das Vorhandensein der D-Strahlen nachgewiesen hat. Bei dieser Anordnung werden die aus P kommenden Schauerstrahlen zum Teil in der Bleischicht Q absorbiert. Die Absorptionswirkung von Q, gemessen durch die Abnahme der Dreifachkoinzidenzen, hängt aber überraschenderweise sehr stark davon ab, ob zwischen die Rohre 2 und 3 ein Bleiklotz T eingeschaltet ist oder nicht (Fig. 4 bzw. 5). Dieser Befund war am einfachsten so zu deuten, daß die

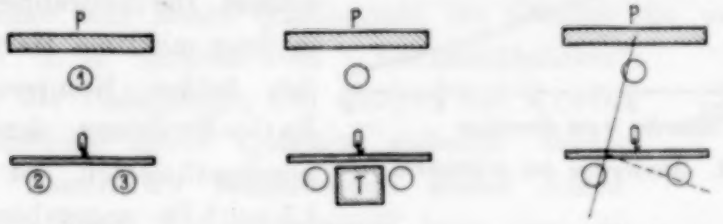


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Zur Messung der Härte der D-Strahlen.

aus P kommenden C-Strahlen beim Durchgang durch den Absorber Q zahlreiche D-Strahlen auslösen, die dann ihrerseits bei den Koinzidenzen mitwirken. Ein solcher Fall wird durch Fig. 6 veranschaulicht, bei der ein D-Strahl (gestrichelt) in Rohr 3 wirksam wird, so daß eine Koinzidenz entsteht, die bei Anwesenheit von T nicht zustande gekommen wäre.

Da also bei allen Koinzidenzen nach Art der Fig. 6 zwischen den Rohren 2 und 3 in beiden Richtungen D-Strahlen laufen, war die Möglichkeit gegeben, durch Einschalten von Absorptionsschichten zwischen diese Rohre das Durchdringungsvermögen der D-Strahlen zu messen. Wir führten eine Messung mit Aluminium als Absorber bis zu einer Schichtdicke von 5 cm durch. Bei dieser Dicke war die Strahlung praktisch ganz absorbiert; jedenfalls ergab die Messung mit einem gleich dicken Bleiklotz, also mit rund der vierfachen Masse, den Wert von 23,0 Kz/Std., der nur unerheblich unter dem Aluminiumwert von 23,3 Kz/Std. lag. Dementsprechend ist in Fig. 7 bei dem Ordinatenwert von 23 Kz/Std. die Nullachse gezogen. Aus dem Verlauf der Kurve ergibt sich, daß der Absorptionskoeffizient mit wachsender Schichtdicke von etwa 0,8 cm^{-1} Al auf 0,5 cm^{-1} Al abnimmt. Nun ist aber zu beachten, daß die D-Strahlung, an der die Messung ausgeführt wurde, im Mittel um 90° gegen die Richtung der auslösenden C-Strahlen gestreut war und dadurch schon an Härte eingebüßt hatte. Über die für verschiedene Richtungen zu erwartenden Härteunterschiede gewinnt man ein Urteil aus Messungen von Florance[1]). Er ließ die inhomo-

[1]) D. C. H. Florance, Phil. Mag. **20**, 935, 1910.

gene γ-Strahlung von Radium auf Blei auffallen und bestimmte den Absorptionskoeffizienten für die unabgelenkt durchlaufende Strahlung zu $\mu = 0{,}63\ \text{cm}^{-1}$, für die unter 25^0 gestreute Strahlung zu $\mu = 1{,}11\ \text{cm}^{-1}$ und für die unter 55^0 gestreute Strahlung zu $\mu = 1{,}65\ \text{cm}^{-1}$ Pb. Man wird also nicht weit fehlgehen, wenn man den mittleren Absorptionskoeffizienten der D-Strahlung in der Vorwärtsrichtung für Aluminium auf etwa $0{,}3\ \text{cm}^{-1}$ Al, für Blei auf etwa $1\ \text{cm}^{-1}$ Pb einschätzt. Die D-Strahlung steht also in ihrer mittleren Härte zwischen den beiden Komponenten der Ra C-γ-Strahlung, deren Absorptionskoeffizienten zu 0,5 und $1{,}5\ \text{cm}^{-1}$ Pb angegeben werden[1]).

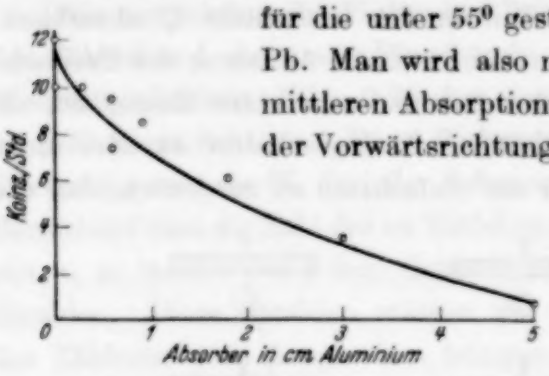


Fig. 7. Absorption der D-Strahlen.

7. Zahl der D-Quanten pro C-Elektron. In Ziff. 5 wurde aus dem Vorkommen von Dreifach- und Vierfachkoinzidenzen die Zahl der ionisierenden Strahlen, die im Mittel bei einem Schauer auftreten, zu sechs berechnet. Die Rechnung selbst war aber unabhängig davon, ob die Zählrohre unmittelbar durch ionisierende Strahlen des Schauers oder mittelbar durch die Photo- und Compton-Elektronen einer dabei auftretenden Quantenstrahlung (D-Strahlung) zum Ansprechen gebracht werden. Nun bestehen nach Geiger und Fünfer die Schauer im allgemeinen nur aus zwei sehr energiereichen Elektronen (C-Elektronen), die aber von einer intensiven Bremsstrahlung (D-Strahlung) begleitet sind. Unter dieser Voraussetzung läßt sich überschlagen, wie groß die Zahl der D-Quanten bei einem Schauer sein muß, damit sich die beobachteten Koinzidenzzahlen richtig ergeben. Ist nämlich der Umsetzungsfaktor, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein D-Quant ein von ihm durchsetztes Zählrohr zum Ansprechen bringt, gleich 0,01, wie man der Größenordnung nach aus den Erfahrungen bei γ-Strahlen entnehmen kann, so werden 100 D-Quanten mit derselben Wahrscheinlichkeit ein Zählrohr zum Ansprechen bringen wie ein einzelner, unmittelbar ionisierender Strahl. Es geben also zwei C-Elektronen zusammen mit 400 D-Quanten dieselben Koinzidenzzahlen wie die in Ziff. 5 errechneten sechs ionisierenden Strahlen. Diese Ergebnisse lassen sich auch dahin zusammenfassen, daß mit jedem C-Elektron rund 200 D-Quanten aus einer Bleischicht austreten. Da bei einem Absorptionskoeffizienten von $1\ \text{cm}^{-1}$ Pb (Ziff. 6) in einer Bleischicht von 0,6 cm Dicke die Hälfte der D-Quanten absorbiert wird,

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Exper.-Physik XV, S. 82, 1928.

wird das C-Elektron auf dieser Strecke eine etwa gleich große Zahl von D-Quanten neu erzeugen. Man muß also die Gesamtzahl der D-Quanten, die ein C-Elektron bei einer mittleren Reichweite von 2 cm Pb erzeugt, größenordnungsmäßig auf etwa 400 einschätzen. Diese Zahl ist überraschend hoch, wenn sie auch energetisch zu keinem Widerspruch führt, da die Energie eines D-Quants auf $6 \cdot 10^5$, die eines C-Elektrons auf mindestens $3 \cdot 10^9$ e-Volt einzuschätzen ist.

Zur Bekräftigung der eben gemachten Ausführungen zeigen wir, daß nur bei einer sehr hohen Quantenzahl pro Schauer die von Fünfer[1]), Heidel[2]) u. a. untersuchten „Rückstrahleffekte" im Sinne der Darlegungen von Geiger und Fünfer durch Streuung dieser Quanten gedeutet werden können. Fassen wir beispielsweise wieder Anordnung II ins Auge. Erfahrungsgemäß kann dann die Dreifachkoinzidenzzahl -1-3-4- allein dadurch merklich erhöht werden, daß wir z. B. dicht unter Rohr 1 eine Bleiplatte R bringen, der wir für die folgende Rechnung eine Breite gleich dem dreifachen Zählrohrdurchmesser geben wollen (Fig. 8). Im Falle eines Schauers kann dann Rohr 1 entweder durch ein unmittelbar aus P kommendes Elektron oder Quant zum Ansprechen gebracht werden oder es kann eines dieser Quanten erst nach Rückstreuung an R das Ansprechen bewirken. Die Wahrscheinlichkeit hierfür sei W' und soll nunmehr berechnet werden. Nach Ziff. 5 ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein einzelner Schauerstrahl Rohr 1 durchsetzt, gleich 0,07. Von den bei einem Schauer auftretenden 400 Quanten treffen also auf dieses Rohr $0{,}07 \cdot 400$ und auf die darunter liegende Bleiplatte $3 \cdot 0{,}07 \cdot 400 = 80$ Quanten auf. Aus Messungen von Kohlrausch[3]) an der weichen Komponente der RaC-γ-Strahlung entnimmt man, daß von einer Bleiplatte etwa 20% der Gesamtintensität nach rückwärts (Streuwinkel $> 90^0$) gestreut werden. Von diesen gestreuten Strahlen werden aus geometrischen Gründen nur 15% durch das Zählrohr 1 hindurchgehen und es mit einer Wahrscheinlichkeit 0,01 (Umsetzungsfaktor!) zum Ansprechen bringen. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit W' wird also:

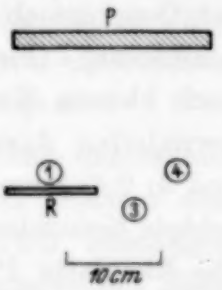


Fig. 8. Zur Deutung der Rückstrahleffekte.

$$W' = 80 \cdot 0{,}2 \cdot 0{,}15 \cdot 0{,}01 = 0{,}024.$$

---

[1]) E. Fünfer, ZS. f. Phys. **83**, 92, 1933. — [2]) E. Heidel, Dissertation Tübingen, 1935. — [3]) K. W. F. Kohlrausch, Phys. ZS. **21**, 192, 1920.

Vergleicht man diese Wahrscheinlichkeit W' mit der Wahrscheinlichkeit $W = 0{,}28$ (Tabelle 2), mit der Zählrohr 1 auf die unmittelbar aus P kommenden Strahlen anspricht, so ersieht man, daß die Koinzidenzzahl durch eine unter ein Zählrohr gelegte Bleischicht um rund 10% gesteigert werden kann. Dies entspricht größenordnungsmäßig durchaus den Messungen von Fünfer und Heidel. Der „Rückstrahleffekt" kann also zwanglos durch Streuung der D-Quanten erklärt werden, vorausgesetzt, daß ihre Zahl wirklich so hoch ist wie eingangs berechnet wurde.

8. Zweite Berechnung der Zahl der D-Quanten pro C-Elektron. Diese Berechnung schließt sich eng an den durch Fig. 4 bis 6 erläuterten Absorptionsversuch an. Die dort benutzte Zählrohrgeometrie war ähnlich Anordnung I (Fig. 1), so daß die Ansprechwahrscheinlichkeiten aus Tabelle 1 nach kleinen Korrekturen auf Fig. 4 übernommen werden konnten. Die korrigierten Ansprechwahrscheinlichkeiten (für Rohr 1: 0,6, für Rohr 2 und 3: 0,4) konnten insofern überprüft werden, als sie die bei Fig. 4 beobachtete Koinzidenzzahl, nämlich 32 Kz/Std., auch wirklich ergeben mußten. Die Bleiplatte P hatte bei Fig. 4 eine Oberfläche von 20×30 cm^2.

Wir berechnen nunmehr die Wahrscheinlichkeit, daß eine Koinzidenz im Sinne von Fig. 6 eintritt und fragen zunächst nach der Zahl der C-Strahlen, auf welche Rohr 2 pro Stunde anspricht. Es treten aus der Bleischicht P von 600 cm^2 Oberfläche pro Stunde $0{,}6 \cdot 600 = 360$ Schauer aus (Ziff. 4). Unter Vernachlässigung der Absorption in der Bleischicht Q wird Rohr 2 in $0{,}4 \cdot 360$ Fällen auf diese Schauer mit Stromstößen ansprechen, wobei allerdings nur ein Drittel dieser Stöße von C-Strahlen herrührt, die restlichen zwei Drittel entfallen auf D-Strahlen (Ziff. 7). Es spricht also Rohr 2 pro Stunde $0{,}33 \cdot 0{,}4 \cdot 360 = 48$ mal auf C-Strahlen an; in $0{,}6 \cdot 48 = 29$ Fällen wird auch Rohr 1 gleichzeitig ansprechen.

Tritt nun mit jedem der durch Rohr 2 laufenden C-Strahlen eine größere Zahl von D-Quanten aus der Bleischicht Q aus, so besteht eine bestimmte, nunmehr zu berechnende Wahrscheinlichkeit, daß gleichzeitig mit Rohr 1 und 2 auch Rohr 3 anspricht, indem dort eines der D-Quanten wirksam wird. Der auf 2π als Einheit bezogene Raumwinkel, unter dem Rohr 3 von der Ausgangsstelle der D-Quanten aus erscheint, beträgt 0,09. Der Umsetzungsfaktor im Zählrohr sei wieder 0,01, so daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein D-Strahl aus Q einen Stromstoß in Rohr 3 hervorruft, $0{,}09 \cdot 0{,}01 = 0{,}0009$ wird. Treten also mit jedem C-Strahl n D-Strahlen aus dem Blei Q aus, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein durch Rohr 2 gehender C-Strahl durch einen von ihm in Q ausgelösten D-Strahl auch Rohr 3 zum Ansprechen bringt, gleich $0{,}0009 \cdot n$. Die Zahl der zu erwartenden Drei-

fachkoinzidenzen, welche nach Art der Fig. 6 entstehen, beträgt also $29 \cdot 0{,}0009 \cdot n$. Aus Kurve Fig. 7 entnimmt man, daß neun Koinzidenzen durch seitliche Einstrahlung von D-Quanten entstehen, von denen allerdings nur die Hälfte den in Richtung auf Rohr 3 laufenden D-Strahlen zuzuschreiben ist; die andere Hälfte läuft in Richtung auf Rohr 2. Setzt man die berechnete Koinzidenzzahl $29 \cdot 0{,}0009 \cdot n$ gleich der beobachteten Koinzidenzzahl 4,5, so ergibt sich $n = 170$. Diese Zahl ist errechnet unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der D-Strahlen auf den unteren Halbraum. Sie erhöht sich daher erheblich, wenn man die in die Vertikale fallende Vorzugsrichtung der D-Strahlen berücksichtigt. Immerhin kann abschließend festgestellt werden, daß auch die hier durchgeführte Überschlagsrechnung größenordnungsmäßig dieselbe Zahl von D-Strahlen ergibt wie die beiden in Ziff. 7 durchgeführten Betrachtungen.

9. Schlußbemerkung. Wir glauben gezeigt zu haben, daß unsere hier gewonnenen Vorstellungen von Größe und Häufigkeit der Schauer eine quantitative Deutung aller mit Zählrohren durchgeführten Messungen ermöglichen. Es wäre aber auch wichtig zu wissen, ob unsere mit Zählrohren gewonnenen Daten mit den Erfahrungen bei Wilson-Aufnahmen in Einklang gebracht werden können. Qualitativ werden unsere Vorstellungen vor allem durch die von Millikan[1]) in der Nebelkammer beobachteten Photonenschauer sehr gestützt; quantitative Vergleiche bezüglich Häufigkeit und Größe der Schauer scheinen uns aber bei der Verschiedenheit der Meßmethodik zur Zeit noch kaum möglich. Es müßte auch weiterhin Stellung genommen werden zu den sogenannten Hoffmannschen Stößen, die als besonders energiereiche Schauer von vielen Autoren nach verschiedenen Methoden festgestellt wurden. Wir sehen aber zunächst noch keinen Weg, diese Stöße in unser Bild von den Schauern einzufügen und schließen uns daher der wohl allgemein vertretenen Ansicht an, daß die Hoffmannschen Stöße die Folgeerscheinung sehr seltener, singulärer Kernprozesse sind.

Wir sind uns darüber klar, daß unsere quantitativen Angaben über Häufigkeit und Größe der Schauer durch Erweiterung und Verfeinerung der Meßmethodik noch wesentlich verbessert werden können. Die in dieser Richtung eingeleiteten Versuche werden aber wegen der langen Registrierzeiten noch einen erheblichen Zeitaufwand erfordern.

Tübingen, im Juli 1935.

[1]) C. D. Anderson, R. A. Millikan, S. Neddermeyer u. W. Pickering, Phys. Rev. **45**, 352, 1934.

(Aus dem Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago.)

Über die Breite der $K\alpha$-Linien von gasförmigem Krypton und von Elementen in chemischen Verbindungen.

Von **Ernst Wilhelmy** in Frankfurt a. Main.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1935.)

Mit Hilfe von Kathodenstrahlanregung und Analyse im Doppelkristallspektrometer wurden die Breiten der $K\alpha$-Linien von Kr, Rb (RbCl), Br (KBr) und Cu (Cu, CuO und CuF) gemessen. Die Werte für Kr liegen auf der Kurve, die man durch die von Allison an Elementen zwischen $Z = 26$ und 47 gemessenen Daten legen kann. Hier ist also kein merklicher Einfluß des Aggregatzustandes auf die Linienbreite vorhanden. Dagegen liegen die Werte von Rb und Br, ferner von CuF_2 beträchtlich über der Kurve und lassen somit einen Einfluß der chemischen Bindung auf die Linienbreite erkennen.

Einleitung. Die Bestimmung der natürlichen Breite von Spektrallinien trifft im Röntgengebiet auf besonders günstige Bedingungen. Störungen wie der Dopplereffekt oder die Stoßverbreiterung nehmen im Frequenzmaßstab mit der ersten Potenz der Frequenz zu, während die natürliche Breite (klassisch die Dämpfungsbreite) mit dem Quadrat der Frequenz ansteigt. Dazu kommt eine günstige experimentelle Lage: Das Doppelkristallspektrometer gestattet, die natürliche Breite mit großer Annäherung zu messen. Die notwendige Korrektur wegen des endlichen Auflösungsvermögens der Kristalle beträgt bei guten Kristallen höchstens 10%. In der vorliegenden Arbeit ist diese Korrektur aus Gründen, die noch erörtert werden, nicht angebracht.

In einer Anzahl von Untersuchungen ist die Breite vieler Röntgenlinien gemessen und durchweg viel größer gefunden worden, als man nach der einfachen Theorie erwarten sollte[1]). Nun erklären zwar neuere Arbeiten[2]) die größeren Linienbreiten und ihre Veränderlichkeit mit dem Element auf quantentheoretischer Grundlage unter Einführung der Oszilatorenstärke und Berücksichtigung strahlungsloser Übergänge, aber es darf nicht übersehen werden, daß bei allen bisherigen Messungen die Strahlung nicht von freien Atomen, sondern von im Kristallverband befindlichen erhalten wurde.

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin, Springer, 1931; A. H. Compton u. S. K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment. New York, Van Nostrand u. Co., 1935. — [2]) L. Pincherle, Lincei Rend. (6) **20**, 29, 1934; H. Margenau, Phys. Rev. **47**, 89, 1935; D. Coster u. R. de L. Kronig, Physica **2**, 13, 1935; I. A. Prins, ebenda **2**, 231, 1935.

Wieweit das von Einfluß auf die Linienbreite ist, kann nicht von vornherein entschieden werden. Tatsächlich hat Parratt[1]) bei Messungen mit Legierungen ($Z = 20$ bis 28) bis zu 14% Änderungen der Linienbreite gegenüber reinen Elementen gefunden. Um so mehr sollte man Änderungen erwarten, wenn man zu einem gasförmigen Strahler übergeht oder chemische Verbindungen benutzt. Beides ist in der vorliegenden Arbeit durchgeführt worden. Es wurden „Antikathoden" aus Krypton, RbCl, KBr, Cu, CuO und CuF_2 verwendet.

Apparatur. Als Anregungsmethode der Spektren wurde die Beschießung der betreffenden Stoffe mit Kathodenstrahlen gewählt, weil alle übrigen Messungen der Linienbreiten ebenfalls durch Anregung mit Elektronenstoß ausgeführt worden sind. Ob ein Unterschied der Breite von direkt und von durch Fluoreszenz erzeugten Linien besteht, ist bis jetzt nicht geprüft worden.

Anordnungen zur Erzeugung von Röntgenspektren gasförmiger Elemente durch Kathodenstrahlbeschießung sind schon von verschiedener Seite beschrieben worden. Mlle Cauchois und Hulubei[2]) und Dauvillier[3]) benutzten ein breites Kathodenstrahlenbündel, das in eine mit dem Gas unter vermindertem Druck gefüllte Kammer von einigen Zentimetern Durchmesser fiel. Bei dieser Methode war natürlich die Flächenhelligkeit klein. Bei der Verwendung eines fokussierenden Spektrographen mit gebogenem Kristall war das kein Nachteil. Duane[4]) schickte einen Strahl Quecksilberdampf durch die Röntgenröhre und ließ die Elektronen senkrecht auf diesen Gasstrahl auftreffen. Hierbei war wegen der geringen Dichte des Quecksilberdampfes die Intensität sehr klein. In unserem Falle kam es auf eine Strahlenquelle hoher Flächenhelligkeit an. Dieses Ziel wurde erreicht durch Anwendung relativ hohen Druckes (1 Atm.) für das Gas, um die Elektronen auf kurzem Wege abzubremsen, und durch Fokussierung der Elektronen auf ein schmales Fenster mit Hilfe einer „magnetischen Linse".

Das Kathodenstrahlrohr ist in der Fig. 1 dargestellt. In ein Rohr aus Pyrexglas von 45 mm Durchmesser und 400 mm Länge ist an einem Ende ein mit einer Bohrung versehenes Messingstück M mit Siegellack und Picein eingekittet. Die 20 mm weite Bohrung verjüngt sich nach unten zu einer schmalen Öffnung von $0{,}4 \times 2{,}0$ cm² Größe. Auf diese Öffnung

[1]) L. G. Parratt, Phys. Rev. **45**, 364, 1934. — [2]) Y. Cauchois u. H. Hulubei, C. R. **196**, 1590; **197**, 681, 1933. — [3]) A. Dauvillier, Journ. de phys. et le Radium (7) **3**, 229, 1927. — [4]) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 662, 1927.

ist das Fenster (0,0125 mm Al) von unten her aufgelegt. Es wird unter Zwischenlegen einer Gummischeibe, die einen $0{,}5 \times 2{,}2\ cm^2$ großen Ausschnitt hat, durch die angeschraubte Messingscheibe S gegen M gepreßt. In S befindet sich eine zylindrische Kammer (Bohrung) von 5 mm Weite und 20 mm Länge, die durch den Kanal k mit Krypton gefüllt werden kann. Die Aluminiumfolie und die Gummischeibe dichten auf diese Weise gleichzeitig Entladungsrohr und Gaskammer gegeneinander und von dem Außenraum ab. Die Kathodenstrahlen laufen von oben nach unten, die Röntgenstrahlen treten senkrecht zur Kathodenstrahlrichtung durch ein Glimmerfenster, das am Ende der Gaskammer parallel zur Zeichenebene zu denken ist, ins Freie. M ist mit einer Wasserkühlung versehen, die nicht mitgezeichnet ist. Am oberen Ende von M ist ein Rohr R aus Monelmetall eingeschraubt, das auf der der Kathode zugewandten Seite sorgfältig abgerundet ist. In etwa 15 mm Abstand davon befindet sich ein zweites Rohr aus Monel, innerhalb dessen der Heizfaden H der Kathode in Richtung der Rohrachse verschiebbar ist. Der Abstand zwischen Kathode und Anode wurde so klein gewählt, um die Elektronen auf möglichst kurzer Strecke zu beschleunigen und den übrigen Teil der Röhre feldfrei zu haben. Damit erzielt man verschiedene Vorteile. Aufladungen der Glaswand werden unterdrückt; die Wahrscheinlichkeit, daß Ionen innerhalb des Feldes gebildet werden und große Beschleunigungen erleiden, ist gering; die Fokussierung der Elektronen mittels einer Spule ist leicht vorauszuberechnen. Der Abpumpstutzen ist nicht am Glas, sondern am Messingkörper der Röhre angebracht. Die Röhre ließ sich sehr leicht entgasen und konnte auch nach tagelangem Offenstehen unmittelbar nach Inbetriebsetzen der Pumpen mit voller Spannung und Stromstärke belastet werden.

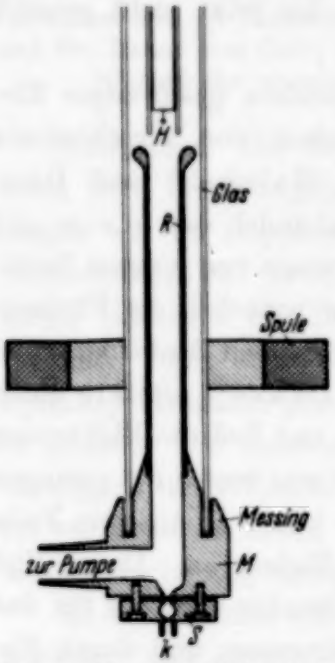


Fig. 1. Längsschnitt durch das Kathodenstrahlrohr.

In der Mitte zwischen dem oberen Ende von R und dem Fenster ist außen um die Röhre eine Spule gelegt, die zum „Abbilden" des Heizfadens auf das Fenster dient. Die erforderlichen Amperewindungen berechnen sich nach der Gleichung

$$I = 253 \sqrt{\frac{kV \cdot L \cdot d}{a \cdot b}} \quad \text{Amperewindungen,}$$

wo L den Abstand Gegenstand—Bild, d den mittleren Durchmesser der Spule, a die Gegenstandsweite und b die Bildweite bedeuten. Mit den gegebenen Abmessungen von $L = 31$, $d = 10$, $a = 20{,}5$, $b = 10{,}5$ cm und 100 kV erhält man 3000 Amperewindungen. So wurde die Spule mit 500 Windungen versehen und sollte mit 6 Amp. die beste Fokussierung zeigen. Tatsächlich erwiesen sich 6,3 Amp. als günstigste Stromstärke. Da die Röhre mit pulsierender Gleichspannung betrieben wurde, kamen Elektronen jeder Geschwindigkeit bis zu maximal 100 kV vor. Die langsamen Elektronen erwärmen das Fenster nutzlos, ohne es zu durchdringen, vermindern also die Belastbarkeit. Die Fokussierung hält diese langsamen Elektronen vom Fenster ab. Zur ersten Entgasung wurde die Röhre ohne Einschalten des Magnetfeldes in Betrieb gesetzt, bis bei 2 bis 3 mA das Monelrohr einige Zeit in heller Rotglut stand. Bei den Messungen wurde unter Einschaltung des Feldes mit einem Röhrenstrom von 0,8 mA gearbeitet. Bei größeren Strömen brannten die Fenster durch.

Um zu erfahren, welche Kathodenstrahlenergie zur Erzeugung der Röntgenstrahlung übrigblieb, wurde mit Hilfe eines Lenard-Kondensators die Anzahl der durch das Fenster tretenden Elektronen bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die die Gaskammer enthaltende Scheibe S durch eine 4 mm dicke Messingplatte ersetzt, in die ein der Größe des Fensters entsprechender Schlitz gesägt war. An diese Platte wurde der Kondensator angelegt. Er bestand aus einem Kupferblättchen von 1×3 cm² Fläche als Auffangelektrode, über das allseitig eine 0,01 mm dicke Cellophanfolie gelegt war. Auf der Oberseite war dieses Cellophan mit 0,01 mm dickem Al bedeckt. Dieses ganze Stück wurde in ein dünnes Kupferblech eingehüllt, in das oben ein Ausschnitt von $0{,}6 \times 2$ cm² Größe geschnitten war, und das geerdet wurde. Die isoliert durchgeführte Zuleitung zur Auffangelektrode wurde mit einem Mikroamperemeter verbunden, dessen zweite Klemme geerdet war. Bekanntlich mißt man mit einer solchen Anordnung nur die Primärelektronen, die durch die Bedeckungsschichten hindurchfliegen, während die langsamen Sekundärelektronen von der Al-Folie abgefangen werden. Der Luftweg Fenster—Lenard-Kondensator betrug etwa 0,6 cm, so daß die Elektronen bis zur Auffangplatte insgesamt 0,0067 cm Al-Äquivalent zu durchlaufen hatten. Hiernach sollte man erwarten, daß von etwa 60 kV ab ein Strom mit dem Kondensator zu messen ist. Wie Fig. 2 zeigt,

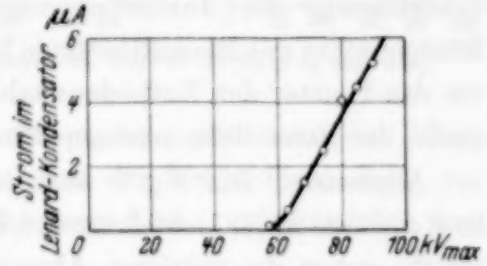


Fig. 2. Durchlässigkeit des Al-Fensters.

war das mit guter Annäherung der Fall. Mit 105 kV_{max}, 0,8 mA und fokussierendem Magnetfeld wurden 40 μA erhalten, d. h. eine Stromdichte von 50 $\mu A/cm^2$. Die Anzahl der Elektronen mit Geschwindigkeiten von mindestens 60 kV, die auf die Auffangplatte gelangten, betrug also 5% des Gesamtstromes.

Hochspannungsanlage. Die Spannung für die Kathodenstrahlröhre wurde von einem 500 Perioden-Transformator mit Glühventil und Kondensator in Villard-Schaltung geliefert. Die Primärenergie für den Transformator wurde von einem Generator erzeugt, der von einem Drehstrom-Synchronmotor angetrieben wurde. Wegen begrenzten Raumes konnte nur mit maximal 105 kV gearbeitet werden. Die Spannung wurde mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen. Da dessen Bereich nur bis 75 kV ging, wurde die Spannung am Transformator unter Zwischenschaltung eines Glühventils gemessen. So war also die abgelesene Spannung die Hälfte der Maximalspannung der Anlage.

Spektrometer. Das Doppelkristallspektrometer ist bereits eingehend von Allison[1]) beschrieben worden. Es kamen dieselben Kalkspatkristalle zur Anwendung, die Allison[2]) zur Messung der Breite der $K\alpha$-Linien von Ti bis Ag gedient hatten. Die Ströme in der mit Methylbromid gefüllten Ionisationskammer wurden über einen Widerstand von $3 \cdot 10^{11}$ Ohm abgeleitet, der Spannungsabfall an diesem Widerstand über eine FP 54-Pliotron-Verstärkerschaltung mit einem Galvanometer gemessen[3]). Die Empfindlichkeit der Anordnung war etwa $3{,}7 \cdot 10^{-16}$ Amp. pro mm bei 1 m Skalenabstand. Die zu messenden Ionisationsströme waren von der Größenordnung bis zu $6 \cdot 10^{-15}$ Amp. Die Justierung des Spektrometers auf die Kr-Linien wurde mit Hilfe der Pb$L\beta_1$-Linie vorgenommen, deren Wellenlänge zwischen Kr$K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ liegt. Die Bleistrahlung wurde zur Erleichterung der Justierung zuerst in großer Intensität mittels einer Röntgenröhre mit Bleiantikathode hergestellt, dann wurde ein Bleiplättchen vor das Fenster der Kathodenstrahlröhre gestellt und mit dieser Strahlenquelle die Einstellung nachgeprüft.

Ergebnisse. Die Fig. 3 zeigt eine der Reflexionskurven, die mit der Kr$K\alpha_1$-Linie in (1, 1)-Stellung der Kristalle erhalten wurde. Die vertikalen Striche geben die mittleren Abweichungen der Einzelablesungen an. Die Halbwertsbreite beträgt in diesem Falle 25 sec oder 0,362 X-E. oder 4,68 Volt. Drei weitere Kurven ergaben 27, 24,5 und 28 sec, so daß sich ein

[1]) S. K. Allison, Phys. Rev. **41**, 1, 1932. — [2]) S. K. Allison, ebenda **44**, 63, 1933. — [3]) Verfasser hat Herrn F. Miller jr. für die Überlassung des Verstärkers zu danken.

Mittelwert von 26,1 $\pm$ 1,65 herausrechnet. In Fig. 4 ist eine Kurve aufgezeichnet, die durch Mittelung aller Kurven von $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ erhalten wurde. Dabei wurde so verfahren, daß für $K\alpha_1$ das Maximum jeder Kurve gleich 100 gesetzt und die übrigen Punkte durch Mittelung der entsprechenden Ordinaten der einzelnen Kurven als Bruchteile von 100 gewonnen wurden. Man sieht, daß diese ausgeglichenen Kurven praktisch symmetrisch sind. Wir ziehen daher die aus diesen Kurven ermittelten Halbwertsbreiten von 25,5 und 22,5 sec für Kr$K\alpha_1$ bzw. $K\alpha_2$ vor. Der mittlere Fehler ergibt sich für $K\alpha_1$ zu $\pm$ 1,8 sec. Das entsprechende Verfahren liefert bei $K\alpha_2$ wegen der geringeren Intensität einen größeren Fehler von $\pm$ 2,9 sec. Bei den meisten leichten Elementen wurde bisher für die $K\alpha_1$-Linie eine geringere Breite beobachtet als für $K\alpha_2$. Als Stütze dafür, daß bei Kr $K\alpha_2$ schmaler ist als $K\alpha_1$, kann das Intensitätsverhältnis dienen, das sich aus Fig. 4 ermitteln läßt. Bedeuten w_1 und w_2 die Halbwertsbreiten, m_1 und m_2 die maximalen Ordinaten der Reflexionskurven zweier Linien der Wellenlängen λ_1 und λ_2, so ist das Intensitätsverhältnis $I_1 : I_2 = (w_1 : w_2)\ (m_1 : m_2)\ (\lambda_2^2 : \lambda_1^2)$. Im vorliegenden Falle ergibt sich $I\alpha_1 : I\alpha_2 = 1{,}99$. Wäre die Breite von $K\alpha_2$ zu klein gemessen, so müßte man ein Intensitätsverhältnis größer als 2 erwarten. Auf der kurzwelligen Seite von Kr$K\alpha_1$ wurde bei 977,5 $\pm$ 0,1 X-E. eine neue Linie, wahrscheinlich eine Funkenlinie gefunden.

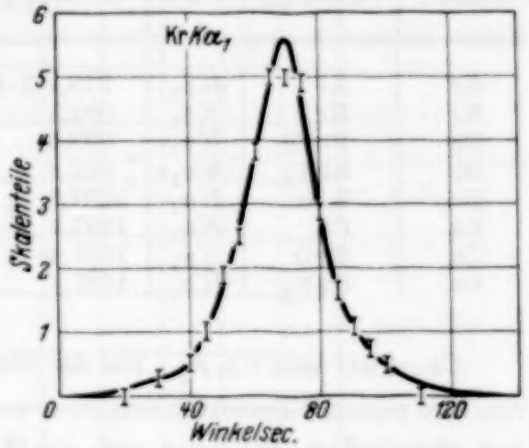


Fig. 3. Reflexionskurve von Kr $K\alpha_1$.

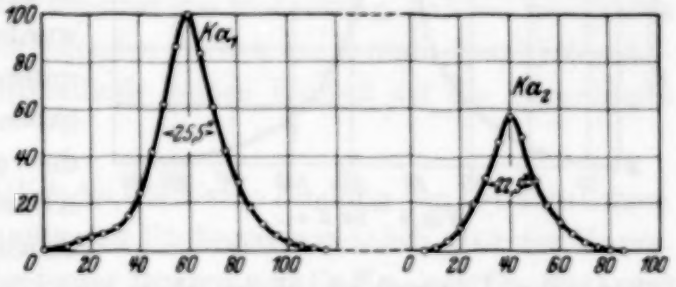


Fig. 4 Gemittelte Kurven für Kr $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$.

Brom und Rubidium. Nach Ersatz der Kryptonkammer durch eine mit einem passenden Spalt versehene Messingplatte konnten auch andere Substanzen in den Weg der Kathodenstrahlen gebracht werden. In erster Linie interessierten die Nachbarelemente des Krypton, Br und Rb. Beim Rb gelang es, mit RbCl als Antikathode $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ mit hinreichender Inten-

sität zu erhalten. Mit KBr konnte nur die Br$K\alpha_1$-Linie ausreichend hell angeregt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Fig. 5 bringt eine der mit KBr erhaltenen Kurven.

Tabelle 1.

Element	Verbindung	Linie	Wellenlänge	Linienbreite in		
				sec	X-E.	Volt
Kr	Kr	$K\alpha_1$	978,1 X-E.	25,5 ± 1,8	0,37	4,78 ± 0,34
Kr	Kr	$K\alpha_2$	982,1	22,5 ± 2,9	0,33	4,17 ± 0,54
Rb	RbCl	$K\alpha_1$	923,6	31,0 ± 1	0,45	6,5 ± 0,21
Rb	RbCl	$K\alpha_2$	927,8	27,3 ± 2,1	0,39	5,6 ± 0,43
Br	KBr	$K\alpha_1$	1037,6	29,0 ± 1	0,42	4,8 ± 0,17
Cu	Cu	$K\alpha_1$	1537,4	41,0	0,58	3,0
Cu	CuO	$K\alpha_1$	1537,4	43,0 ± 4,2	0,61	3,15 ± 0,31
Cu	CuF_2	$K\alpha_1$	1537,4	53,5 ± 4,9	0,76	3,9 ± 0,36

Cu, CuO und CuF_2. Da die Strahlungen von Rb und Br nicht auch von den reinen Elementen erhalten werden konnten, lag es nahe, den Einfluß der chemischen Bindung auf die Linienbreite noch an einem Element zu untersuchen, das sowohl in reiner Form als auch in chemischen Verbindungen leicht anwendbar ist. Zu diesem Zweck wurden noch Cu, CuO und CuF_2 untersucht. Für reines Cu ergaben sich dabei Linienbreiten, die praktisch mit denen von Allison (l. c.) übereinstimmen. Cu$K\alpha_1$ von CuO liegt etwas höher, der Unterschied bleibt aber noch innerhalb der Fehlergrenze. Dagegen ist die Breite dieser Linie von CuF_2 wesentlich größer als die vom Cu-Element.

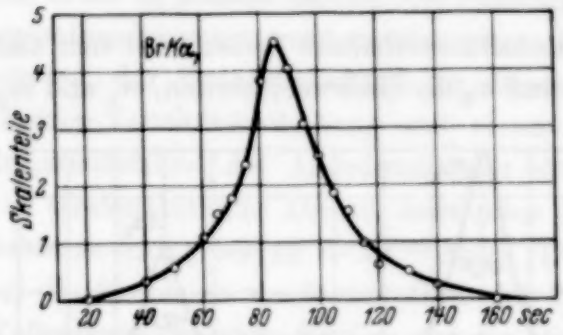


Fig. 5. Br $K\alpha_1$.

Diskussion. In der Fig. 6 sind alle gemessenen Werte gemeinsam mit den von Allison (l. c.) mit denselben Kristallen erhaltenen zusammen dargestellt. Da bei den Daten von Allison keine Korrekturen auf das endliche Auflösungsvermögen der Kristalle angebracht sind, wurde auch bei den eigenen Messungen auf diese Korrektur verzichtet, um so mehr, als die vorliegende Arbeit nicht auf die absoluten Zahlenwerte der Linienbreiten, sondern auf den Einfluß von Aggregatzustand und chemischer Bindung auf die Breiten abzielt. Die Betrachtung der Fig. 6 lehrt nun, daß die

Breiten der Kr$K\alpha$-Linien innerhalb der Fehlergrenzen sich in die Kurve einordnen, die sich durch die Allisonschen Werte legen läßt. Dieser Befund, zusammen mit den Angaben von Shaw und Bearden[1]), daß die Breite der K-Linien von flüssigem Gallium sich ebenfalls der Kurve der

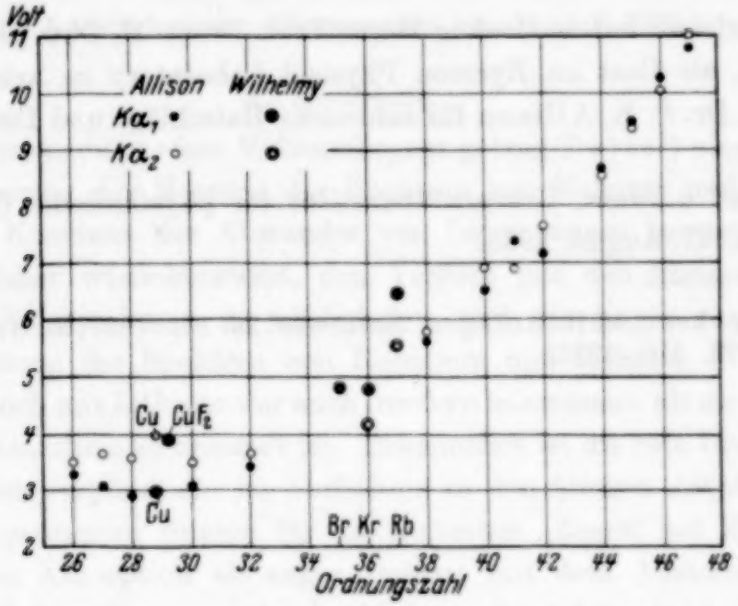


Fig. 6. Linienbreiten in Volt.

Nachbarelemente anpaßt, hat offenbar die Bedeutung, daß — wenigstens für die $K\alpha$-Linien und den vorliegenden Bereich des periodischen Systems — der Aggregatzustand der Antikathode keinen Einfluß auf die Linienbreite ausübt.

Dagegen kann offensichtlich die chemische Bindung von beträchtlichem Einfluß sein: Die Punkte für Br und Rb liegen wesentlich über der Kurve. Dazu kommen die Unterschiede der Breiten von Cu$K\alpha_1$ mit Cu, CuO und CuF_2 als Antikathode.

In den auf der ersten Seite erwähnten Arbeiten ist die Annahme gemacht, daß bei der Berechnung von Linienbreiten in dem betreffenden Wellenlängengebiet von der Berücksichtigung äußerer Einwirkungen auf das Atom abgesehen werden könne. Diese Annahme wird also für reine Elemente durch die vorliegende Arbeit experimentell gerechtfertigt, für Elemente innerhalb einer chemischen Verbindung kann sie nicht aufrechterhalten werden.

---

[1]) C. H. Shaw u. I. A. Bearden, Phys. Rev. **48**, 18, 1935.

Es sei zum Schluß noch daran erinnert, daß Glocker und Renninger[1]) im ultraweichen Röntgengebiet eine beträchtliche Abhängigkeit der Breite der $CK\alpha$-Linie von der Modifikation beobachteten, in der sich der Kohlenstoff befand.

Der Verfasser hat zu danken Herrn Prof. Dr. A. H. Compton für die Möglichkeit, als Gast im Ryerson Physical Laboratory zu arbeiten, und Herrn Prof. Dr. S. K. Allison für zahlreiche Ratschläge und Diskussionen.

Frankfurt a. Main, Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin, 21. August 1935.

---

[1]) R. Glocker u. M. Renninger, Naturwiss. **20**, 122, 1932; M. Renninger, ZS. f. Phys. **78**, 510, 1932.

Die Vakuumbogenspektren von Rubidium und Lithium.

Von **S. Datta** und **Parimal Chandra Bose** in Calcutta.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1935.)

1. Einleitung.

Durch Verwendung eines Vakuumbogens gelang Datta[1]) eine wesentliche Verbesserung der Messung der Spektren von Natrium und Kalium, wie aus der Konstanz des Abstandes von Linienpaaren hervorgeht. Es schien uns daher wünschenswert, den Versuch mit den übrigen Alkalimetallen im Vakuumbogen zu wiederholen, und wir gingen zunächst an die Untersuchung der Spektren von Rubidium und Lithium.

Der Versuch mit Lithium war auch insofern interessant, als die Struktur der roten Lithiumlinie so unsicher ist. Bekanntlich ist die rote Lithiumlinie außerordentlich empfindlich; im Verhältnis zu den übrigen Alkalimetallen genügen die geringsten Spuren für ihr Auftreten. Zuerst hat Zeeman[2]) diese Linie in Absorption als enges Dublett mit dem Abstand 0,144 Å zwischen den beiden Komponenten beobachtet, als nächster fand sie Kent[3]) in Emission mit einem Vakuumrohr, das Lithium enthielt. Die Versuche wurden von King[4]) mit einem Vakuumofen und auch im offenen Bogen wiederholt. King erhielt Aufnahmen, die zeigten, daß die Abstände zwischen den seitlichen Komponenten veränderlich sind, im Gegensatz zu den Gesetzen der Spektroskopie. Ainslie und Green fanden im Vakuumbogen verschiedene Ergebnisse. Ainslie[5]) erhielt mit verschiedenen Stromstärken die Quadruplettstruktur, während Green[6]) mit verschiedenen Stromstärken und Drucken infolge von Selbstumkehr ein Dublett erhielt und das Ainsliesche weite Quadruplett dem einsetzenden Stark-Effekt zuschrieb. Borgos[7]), der mit Absorption durch einen Lithiumatomstrahl arbeitete, erklärte es als Dublett der Hauptserie des Lithiumisotops (Li 6 und Li 7). Infolgedessen schien es so, als ob Untersuchungen im Vakuumbogen mit allmählich abnehmendem Druck interessante Ergebnisse liefern könnten und die Besonderheiten in der Struktur dieser Linie endgültig zu erklären geeignet sein würden.

---

[1]) S. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 69, 1921. — [2]) P. Zeeman, Proc. Amsterdam **15**, 1130, 1913; **16**, 155, 1913. — [3]) C. V. Kent, Astrophys. Journ. **40**, 337, 1914. — [4]) A. S. King, ebenda **44**, 169, 1916. — [5]) D. S. Ainslie, Roy. Soc. Canada Trans. **18**, 137, 1924. — [6]) J. H. Green, Journ. Optic. Soc. und Rev. Scient. Instr. **2**, 213, 1925. — [7]) Borgos, C. R. **190**, 1185, 1930.

2. *Die Versuche.*

Dazu wurde ein in unserer Werkstatt entworfener und hergestellter Bogen benutzt. Der Vakuumbogen besteht aus einem Kohlebogen, der in einem eisernen Gefäß mit Quarzfenster eingeschlossen ist. Durch eine innen befindliche elektromagnetische Einrichtung kann der Bogen von außen gezündet werden. Der Bogen wurde mit metallischem Rubidium gespeist und das Gefäß dauernd abgepumpt. Das ergab außerordentlich feine Rubidiumlinien. Es erwies sich als störend, daß das Rubidium wegen seiner hohen Flüchtigkeit sofort nach dem Zünden des Bogens wegbrannte, besonders bei ständig laufender Pumpe. Hörte man nach dem ersten Leerpumpen auf zu pumpen, so blieben die Linien lange Zeit bestehen; diese Zeit war noch länger, wenn dem Bogen an Stelle von metallischem Rubidium eine Rubidiumverbindung zugeführt wurde. Da bei nicht fortgesetztem Pumpen die Schärfe der Linien etwas litt, so wurde ein Mittelweg eingeschlagen: Dem Bogen wurde von Zeit zu Zeit Rubidium nachgeliefert und es wurde von Zeit zu Zeit abgepumpt. Die Methode war daher zeitraubend, mußte aber mangels einer besseren verwendet werden.

Für Lithium wurde dieselbe Methode verwendet und erwies sich hier, wegen der langsamen Verdampfung dieses Metalls, als sehr bequem. Hier konnte dauernd abgepumpt und der Bogen zu einer langen ununterbrochenen Belichtung verwendet werden, ohne daß die Gefäßwände allzu warm wurden.

Aufnahmen wurden mit einem kleinen und einem großen Spektrographen sowie mit dem Gitter gemacht. Sie hatten auf beiden Seiten zum Vergleich Eisenlinien. Die Elektroden wurden zur Beseitigung von Verunreinigungen mit Salpetersäure behandelt. Trotzdem emittierten sie einige wenige Eisenlinien, die mit Vorteil als beste Sicherung gegen mechanische Verschiebung benutzt wurden.

Die Ausmessung geschah mit dem Ausmeßmikroskop von Adam Hilger, wobei zunächst die Eisenlinien nach den Tafeln von Fabry und Buisson identifiziert und ihre genauen Wellenlängen der Tabelle von Burns[1]) entnommen wurden.

3. *Das Spektrum des Rubidiums.*

Die kritisch geprüften Beobachtungen an Rubidium sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die außerdem den Abstand der Dublettkomponenten in Wellenzahlen und die Serienterme bringt. Die Grenze der scharfen und diffusen Serie ist dadurch ermittelt, daß die Wellenzahlen des ersten Gliedes

[1]) Burns, Lick Observatory Bull, Nr. 247.

der Hauptserie von der Grenze der Hauptserie, die von Fowler[1]) gegeben ist, subtrahiert wurde.

Tabelle 1. Rubidium.

λ (int)	ν (Vak)	$\Delta\nu$	Terme *	Übergänge
*7947,64	12 578,9	237,6	21 110,2	$5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{1/2}$
*7800,29	12 816,5		20 872,6	$5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{3/2}$
*7759,61	12 883,7	3,0	7 988,9	$5\,^2P_{3/2} - 4\,^2D_{3/2}$
*7757,83	12 886,7	237,6		$5\,^2P_{3/2} - 4\,^2D_{5/2}$
*7619,12	13 121,3		7 985,9	$5\,^2P_{1/2} - 4\,^2D_{3/2}$
6299,218	15 870,61	2,17	5 002,06	$5\,^2P_{3/2} - 5\,^2D_{3/2}$
6298,354	15 872,78	237,46		$5\,^2P_{3/2} - 5\,^2D_{5/2}$
6206,356	16 108,07		4 999,86	$5\,^2P_{1/2} - 5\,^2D_{3/2}$
6159,758	16 229,96	237,65	4 642,62	$5\,^2P_{3/2} - 8\,^2S_{1/2}$
6070,849	16 467,61			$5\,^2P_{3/2} - 8\,^2S_{1/2}$
5724,710	17 463,31	1,70	3 409,23	$5\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_{3/2}$
5724,150	17 465,01			$5\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_{5/2}$
5653,868	17 682,13	237,71		$5\,^2P_{3/2} - 9\,^2S_{1/2}$
5647,832	17 701,02		3 407,53	$5\,^2P_{1/2} - 6\,^2D_{3/2}$
5378,910	17 919,70	237,57	3 190,48	$5\,^2P_{1/2} - 9\,^2S_{1/2}$
5431,612	18 405,65		2 467,14	$5\,^5P_{3/2} - 7\,^2D_{3/2}$
5390,802	18 544,96			$5\,^2P_{3/2} - 10\,^2S_{3/2}$
5362,727	18 642,06	237,41	2 466,95	$5\,^2P_{1/2} - 7\,^2D_{3/2}$
5322,623	18 782,52	237,56	2 327,66	$5\,^2P_{1/2} - 10\,^2S_{1/2}$
5260,244	19 005,23	237,00	1 867,97	$5\,^2P_{3/2} - 8\,^2D_{3/2}$
5195,458	19 242,23		1 867,37	$5\,^2P_{1/2} - 8\,^2D_{3/2}$
5165,138	19 355,19		—	$5\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$
5150,480	19 410,3	237,0	1 462,9	$5\,^2P_{3/2} - 9\,^2D_{3/2}$
5088,380	19 647,3		1 462,3	$5\,^2P_{3/2} - 9\,^2D_{1/2}$
4215,592	23 714,81	77,54	9 974,29	$5\,^2S_{1/2} - 6\,^2P_{1/2}$
4201,851	23 792,35		9 896,75	$5\,^2S_{1/2} - 6\,^2P_{3/2}$
3591,637	27 834,54	33,04	5 854,56	$5\,^2S_{1/2} - 7\,^2P_{1/2}$
3587,121	27 869,58		5 819,52	$5\,^2S_{1/2} - 7\,^2P_{3/2}$
3350,924	29 833,97	19,07	3 855,13	$5\,^2S_{1/2} - 8\,^2P_{1/2}$
3348,783	29 853,04		3 836,06	$5\,^2S_{1/2} - 8\,^2P_{3/2}$

* Die Terme sind aus den Seriengrenzen berechnet, soweit Wellenlängen dem Buch von Fowler entnommen sind, sind sie durch Sterne gekennzeichnet.

4. Die Satelliten der diffusen Serie.

Ebenso wie die P-Terme sind auch die D-Terme der Alkalien doppelt, und aus $P - D$-Übergängen sind also drei Linien zu erwarten, da die vierte Linie durch das Auswahlprinzip für die j-Übergänge verboten ist, wie Fig. 1 schematisch darstellt.

[1]) A. Fowler, Report on Series in Line Spectra.

Die ersten Glieder sind also im allgemeinen von noch einer Linie begleitet, die — im allgemeinen schwach — nach der klassischen Spektroskopie meist als „Satellit" bezeichnet wurde. Es schien zweifelhaft, ob die diffuse Serie des Rubidiums diesen Satelliten hat oder nicht. Denn für das erste Paar, das im Ultrarot liegt, ist kein Satellit gefunden worden und seine Aufspaltung in Wellenzahlen ist genau gleich der des ersten Paares der Hauptserie. Daß in $D\,(1)$ wirklich kein Satellit vorhanden ist, wird ferner dadurch nahegelegt, daß in der Bergmann-Serie nur einfache Linien gefunden worden sind. Schon Fowler hat die Tatsache, daß die Kombinationslinie $5\,{}^2S_{1/2} - 3\,{}^2D_{3/2,\,5/2}$ (5165,138) auch als einfache Linie erscheint, als weiteren Beweis für das tatsächliche Fehlen eines Satelliten angesehen,

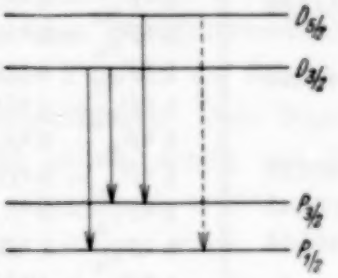


Fig. 1.

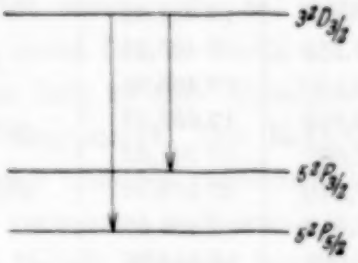


Fig. 2.

also dafür, daß das D-Niveau nicht doppelt ist. Aber angesichts der Tatsache, daß der Übergang ${}^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2}$ nicht nur das azimutale Auswahlprinzip, sondern auch das Auswahlprinzip für j verletzt, kann das Auftreten einer einfachen Linie für diese einzelne Kombination allein nicht als hinreichender Beweis für das wirkliche Fehlen des Niveaus $3\,{}^2D_{5/2}$ angesehen werden. Angesichts der übrigen Beweise muß man aber doch zugeben, daß das $3\,D$-Niveau im Rubidium nicht vorhanden ist, und das diffuse Dublett erhält man dann nach dem Schema der Fig. 2.

Der einzige Fall, in dem ein Satellit wirklich nachgewiesen war, ist das zweite Paar der diffusen Serie, das als Triplett erschien (7759,61, 7757,83 und 7619,12). Im Laufe der vorliegenden Untersuchung fanden sich Satelliten eindeutig im Vakuumbogenspektrum für das dritte und vierte Glied (Fig. 3), wodurch der Beweis für die D-Niveaus über allen Zweifel erbracht ist. Es bleibt jedoch merkwürdig, daß die Niveaus $4\,{}^2D_{5/2}$, $5\,{}^2D_{5/2}$ und $6\,{}^2D_{5/2}$ alle entwickelt sind, während $3\,{}^2D_{5/2}$, für das die Wahrscheinlichkeit viel größer ist, fehlt. Vielleicht können die Mathematiker einiges Licht auf diese ungelöste Frage werfen.

5. *Das Spektrum des Lithiums.*

Die neuen Messungen am Lithium sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In den Aufnahmen waren die Linien wegen ihrer Breite nicht aufgelöst.

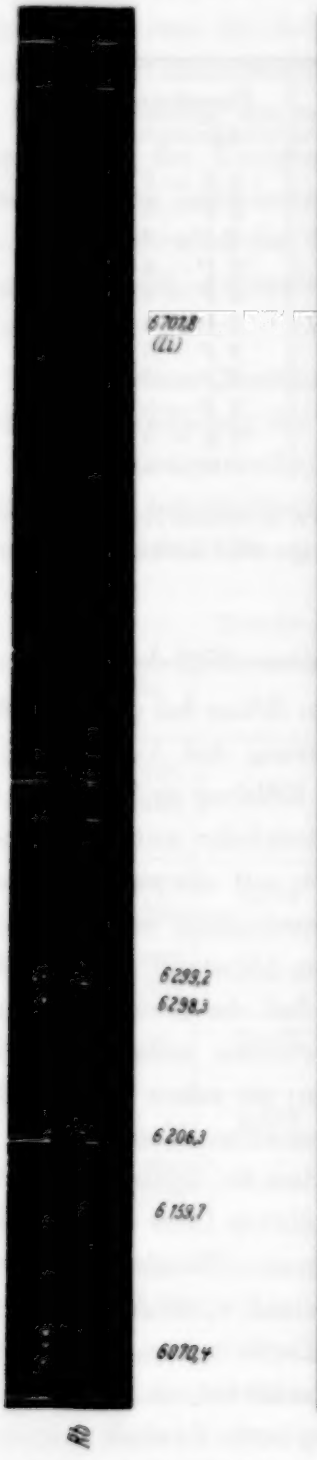


Fig. 3. Spektrum des Rubidiums.

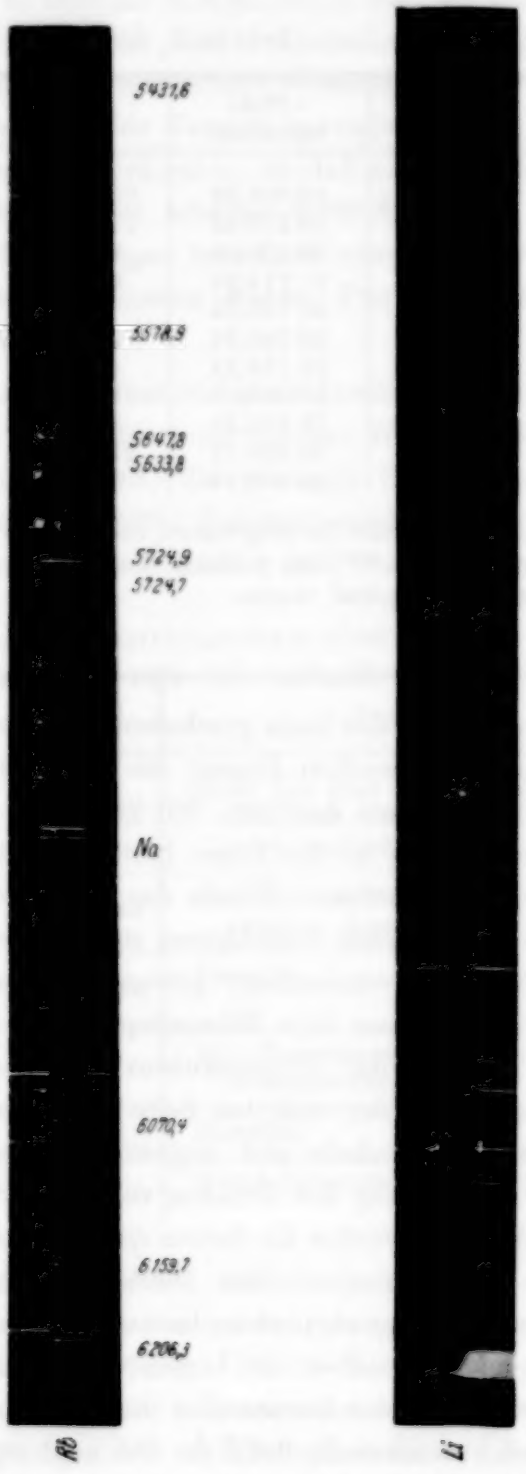


Fig. 4. Ein Teil des Lithiumspektrums

Der Druck ließ sich im Bogen wegen einer Undichtigkeit nicht unter 1 cm senken. Bei weiterer Senkung des Druckes ließen sich die Linien wahrscheinlich auflösen; Versuche hierzu sind im Gange.

Tabelle 2. Lithium.

λ (Int)	ν (Vak) beobachtet	Term *)	Übergänge **)
6707,842	14 903,82	28 582,48	$2S - 2P$
6103,521	16 379,46	12 203,02	$2P - 3D$
4971,743	20 108,08	8 474,30	$2P - 4S$
4602,863	21 719,53	6 862,95	$2P - 4D$
4601,538	21 725,83	—	$2P - 4F$
4273,070	23 395,81	5 186,67	$2P - 4S$
4132,244	24 193,13	4 389,35	$2P - 5D$
3985,553	25 083,55	3 498,93	$2P - 6S$
3915,343	25 533,32	3 049,16	$2P - 6D$
3232,623	30 925,73	12 560,57	$2S - 3P$
2741,188	36 469,76	7 016,54	$2S - 4P$

*) Diese sind aus den Seriengrenzen, die dem Fowlerschen Buch entnommen wurden, berechnet. — **) Die j-Werte der Übergänge sind nicht angegeben, da die Linien nicht aufgelöst waren.

6. *Die Struktur der roten Lithiumlinie* 6708 Å.

Die Aufnahmen der Linie geschahen mit dem Gitter bei unter verschiedenem Druck brennendem Bogen; die Veränderung der Aufspaltung der Komponenten ist ganz deutlich. Mit genügend Lithium und unter Atmosphärendruck wurde in der Linie breite Selbstumkehr mit der üblichen Flügelstruktur beobachtet. Wurde das Gefäß bis auf ein paar Zentimeter ausgepumpt, so wurden Aufnahmen mit außerordentlich scharfen Linien erhalten, die weit voneinander getrennt waren (Abstand von 0,682 Å). Die Betrachtung unter dem Mikroskop lehrte, daß die Komponenten das Bestreben zeigten, die Flügelstruktur der normalen selbstumgekehrten Linie besonders auf der violetten Seite zu bilden; sie sahen wie eine Linie mit breiter Selbstumkehr mit ungewöhnlich scharfen Kanten aus. Bei weiterer Verminderung des Druckes verschwanden die letzten Spuren der Flügel, so daß, was vorher die Seiten der umgekehrten Linie zu sein schien, als scharfe Komponenten eines Dubletts auftrat. Gleichzeitig rückten die Linien etwas näher aneinander bis auf den Abstand 0,529 Å. Bei weiterer Druckverminderung sahen die Linien wie ein Dublett aus, dessen Komponenten etwas dichter beieinander und etwas schärfer als vorher waren; der Abstand war nunmehr 0,476 Å. Bei noch weiterer Evakuierung traten die Komponenten noch dichter zusammen und jede entwickelte außerordentlich scharfe Selbstumkehr (die violette Komponente zeigte diese

Erscheinung etwas stärker), ohne die charakteristischen Flügel einer Selbstumkehr, so daß das Bild auf der photographischen Platte zwei sehr feine Dublette wiedergab, die im Abstande von 0,402 Å voneinander lagen. Darauf folgte ein Zustand, in dem die Komponenten noch als feine Dublette erschienen, in dem die Selbstumkehr jedoch schwächer war und die Komponenten selbst näher aneinander rückten; der Abstand betrug jetzt 0,332 Å. Der letzte Zustand, bis zu dem der Versuch getrieben wurde, ließ keine Selbstumkehr der Komponenten erkennen, so daß sie hier wiederum als einfache Linien erschienen, die den Abstand 0,222 Å hatten. Für einige dieser Zustände sind die Wellenlängen berechnet worden, während für die übrigen nur die Aufspaltung gemessen wurde. Das zeigt im einzelnen Tabelle 3.

Für alle diese Zustände war zweierlei charakteristisch. Erstens bleibt trotz der Veränderung der Aufspaltung der mittlere Wert der Wellenlängen der beiden Komponenten konstant; die geringen Schwankungen dieses Wertes liegen innerhalb der Meßfehler. Zweitens werden die Komponenten mit abnehmendem Druck allmählich stärker und breiter.

Tabelle 3. Die Lithiumlinie 6708 Å.

Zustand	λ (int) in Å	$\Delta\lambda$	Mittel	Bemerkungen
1	6708,181 6707,499	0,682	6707,840	Sieht wie eine breite selbstumgekehrte Linie aus. Die violette Komponente zeigt deutliche Flügel.
2	6708,109 6707,580	0,529	6707,844	Sieht wie ein Dublett aus; mit stärkerer violetter Komponente.
3	6708,080 6707,604	0,476	6707,842	Dasselbe.
4	—	0,402	—	Die Komponenten zeigen auch feine Selbstumkehr.
5	—	0,332	—	Dasselbe.
6	6707,950 6707,728	0,222	6707,839	Keine Selbstumkehr der Komponenten.

Diskussion. Wenn man annimmt, daß die gefundenen aufeinanderfolgenden Zustände kontinuierlich ineinander übergehen, kann man die Veränderungen der Struktur verstehen. Da die Linie schon bei den geringsten Spuren des Metalls auftritt, so kann man auch erwarten, daß die geringsten Spuren schon genügen, um zur Absorption dieser Linie zu führen. Mit zunehmender Menge dieses Stoffes tritt in steigendem Maße Stark-Effekt auf, weil sowohl das zwischenatomare Feld wächst als auch die

Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen der strahlenden Atome mit Atomen in der Umgebung. Aus diesen beiden Ursachen verbreitern sich die Absorptionslinien. Dagegen ist nichts über die Stärke der Absorption an verschiedenen Punkten innerhalb der breiten Selbstumkehr bekannt. Im allgemeinen nimmt man an, daß die Absorption am stärksten in der Mitte ist und nach beiden Seiten allmählich abnimmt. Nimmt man dagegen für das Lithium an, daß die Absorption ihr Maximum an der üblichen Stelle, nämlich in der Mitte der Selbstumkehr hat, daß sie jedoch anstatt stetig zu verschwinden, ein zweites schwächeres Maximum hat, so lassen sich alle Einzelheiten der aufeinander folgenden Zustände verstehen.

Fig. 5.
Die dem Rubidiumspektrum überlagerte Linie 6708 Å.

Vom Bogen unter Atmosphärendruck ausgehend erhält man zunächst die breite Selbstumkehr mit der üblichen Flügelstruktur an den Seiten. Bei Druckverminderung verschwinden die Ursachen für die Flügel, nämlich der Stark-Effekt infolge des zwischenatomaren Feldes und der Zusammenstoß mit benachbarten Atomen, so daß infolgedessen die Flügelstruktur verschwindet. Die kühlere absorbierende Schicht wird ebenfalls vermindert, so daß die Komponenten des engen Dubletts näher aneinanderrücken; gleichzeitig verbreitern sich die Emissionslinien, weil keine Atome mehr da sind, die die schwächere Absorption an den Seiten hervorrufen könnten. Bei weiterer Druckabnahme wird der Zustand erreicht, daß die schwächeren Maxima zu beiden Seiten des mittleren starken Maximums anscheinend die feine Selbstumkehr in jeder der Komponenten hervorrufen. Im darauffolgenden Zustand bleiben nur die Atome übrig, die am empfindlichsten gegen Absorption sind und das mittlere Maximum hervorrufen; dadurch verschwindet die scheinbare Selbstumkehr der seitlichen Komponenten, die Linien selbst werden breiter und nähern sich einander. Mit dem verwendeten Instrument ließ sich keine noch höhere Evakuierung erzielen. Bei sehr hohem Vakuum müßte man den wirklichen Abstand der Dublette bekommen; aus dem allmählichen Zusammentreten der Komponenten bei steigender Evakuierung ist man berechtigt, zu schließen,

daß der endgültige Abstand von der Größenordnung 0,15 Å sein wird, wie ihn Kent und andere Forscher gefunden haben.

7. *Anwesenheit von Lithium in Sonnenflecken.*

Das Auftreten einer einfachen Linie sehr genau an der Stelle der roten Lithiumlinie in den Spektren der Sonnenflecke ist von besonderer Bedeutung, da es den einzigen Hinweis für das Vorhandensein von Lithium in den Sonnenflecken darstellt. Man ist über den Ursprung dieser Linie verschiedener Ansicht gewesen, einige schreiben sie dem Lithium, andere dem Calcium zu.

Im Verlauf des Versuchs mit Rubidium zeigte sich, daß, wenn man dem Bogen nur sehr sparsam Rubidium zuführte, der Calcium als Verunreinigung aus dem Kohlenstoff enthalten kann, eine starke unaufgelöste Linie mit der Wellenlänge 6707,803 Å auftrat. Obgleich diese Linie viel stärker war als die Linie 6707,342 Å, die beim Zuführen von Lithium zum Bogen entstand, ließ sich nicht die geringste Spur einer Linie entdecken, die dem zweiten Gliede der Hauptserie, nämlich 3232 Å, entsprochen hätte, noch zeigte sich das erste Glied der diffusen Serie 6103 Å, das ebenfalls sehr empfindlich ist (Fig. 5). Nun kennt man keinen Fall, in dem bei spektroskopischen Untersuchungen eine starke Linie gefunden wird, ohne vom zweiten Glied begleitet zu sein.

Jedoch ist die Zuordnung dieser Linie zum Calcium von Woodward[1]) als falsch nachgewiesen worden. Wie dem auch sei, angesichts der obigen Untersuchungen kann die Zuordnung der Linie zum Lithium nicht richtig sein, und man muß schließen, daß in den Sonnenflecken kein Lithium auftritt.

8. *Zusammenfassung.*

1. Die Wellenlängen von Linien des Rubidiums und Lithiums sind sorgfältig mit einer Lichtquelle vermessen worden, die sehr scharfe, wohl definierte Linien liefert.

2. Für das Rubidium wurden die Satelliten für das dritte und vierte Glied der diffusen Serie gefunden, wodurch die Aufspaltung des *D*-Niveaus bewiesen wurde.

3. Die Struktur der roten Lithiumlinie 6708 Å wurde bei verschiedenen Drucken untersucht und gewisse Merkwürdigkeiten gefunden.

4. Das Vorhandensein von Lithium in den Sonnenflecken wurde angezweifelt.

Calcutta, Physical Laboratory, Presidency College.

[1]) H. G. Woodward, Astrophys. Journ. **41**, 169, 1916.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

Über die Schichtung der positiven Säule in der Glimmentladung bei Wasserstoff*).

Von **Hans Hermann Paul** in Dresden.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1935.)

Die Annahme, daß die Köpfe der Schichten der positiven Säule zugleich Äquipotentialflächen sind, erscheint heute wieder als wahrscheinlich. Auf Grund dieser Annahme ist es möglich, mittels Sondenmessungen unter Berücksichtigung der Schichtformen und deren Verhalten bei verschiedenen Entladungsbedingungen einen Einblick in den Mechanismus der Schichtbildung zu gewinnen, für den zunächst der Quergradient eine besondere Rolle zu spielen scheint. — Vorversuche, den Längsgradienten und damit über die Schichtform den Quergradienten aus der Anregungsdispersion zu ermitteln, schlugen fehl. Mit einer Anordnung von zwei Sonden, von denen die eine in der Rohrachse beweglich war, wurden an verschiedenen Stellen von Schichten in Wasserstoff Strom-Spannungscharakteristiken aufgenommen, aus denen sich die Verteilung von Potential und Längsgradient sowie von Elektronentemperatur und -konzentration längs der Schichtachse ergab. Im mittleren Teil der Schichten wurden „S-Charakteristiken" und dementsprechend zwei verschieden schnelle Elektronengruppen gefunden. Der Verlauf der Kurven wird im einzelnen diskutiert. Schließlich werden noch Versuche mit einer Wandsonde und solche über das Auftreten von Schichtpaaren beschrieben. — Im zweiten Teil wird auf Grund der Sondenmessungen zunächst für das axiale Gebiet eine Theorie des Schichtmechanismus entwickelt, deren wesentlichen Punkt die Annahme einer Art elektrischer Doppelschicht am Schichtkopf bildet, deren Entstehen durch die Anwesenheit negativer Ionen bedingt ist. Sodann wird die Theorie — gestützt auf die Erfahrungen über das Verhalten der Schichtformen bei verschiedenen Entladungsbedingungen — auf die Randgebiete ausgedehnt. Insbesondere wird der Aufbau der Raumladungen diskutiert. Hierbei zeigt es sich, daß die verschiedenen Schichtformen sich durch einen verschieden starken „Ionenmanteleffekt" erklären lassen. Ferner stellt es sich heraus, daß offenbar der vermutete einfache Zusammenhang zwischen Schichtform und Quergradient nicht existiert, da sich auch der Längsgradient entlang der Äquipotentialflächen stark ändert. Zum Schluß wird die Theorie noch am Verhalten des Schichtpotentials und der Schichtlänge geprüft.

A. Einleitung.

Im Jahre 1915 hat Salinger[1]) die Äquipotentialflächen einer geschichteten positiven Säule in Wasserstoff aus Messungen mit einer beweglichen statischen Sonde abgeleitet und den Schluß gezogen, daß die

*) Von der Mech. Abt. der Techn. Hochschule Dresden genehmigte Dissertation.

[1]) H. Salinger, Diss. Berlin, 1915.

Schichtköpfe keine Äquipotentialflächen seien, was bis dahin allgemein als selbstverständlich angesehen wurde. Heute wissen wir, daß statische Sonden einen Wert ergeben, der um so mehr nach der negativen Seite vom Ortspotential abweicht, je höher die Elektronentemperatur ist. Wird diese Erkenntnis auf die Messungen Salingers angewandt, so ergibt sich, daß die von ihm gefundenen Abweichungen der Äquipotentialflächen von den Schichtköpfen gerade von der Art und Größe sind, wie die Fehler der statischen Sondenmethode. Hiernach liegt also kein Grund mehr vor, daran zu zweifeln, daß die Schichtköpfe Äquipotentialflächen sind.

Infolge der falschen Ergebnisse Salingers hat unseres Wissens es bisher noch kein Forscher unternommen, die Form des Schichtkopfes für eine Theorie der geschichteten Säule heranzuziehen. Im folgenden soll nun auf Grund von Sondenmessungen in der Symmetrieachse einer Schicht und mit Hilfe der eben begründeten Annahme, daß Schichtkopf gleich Äquipotentialfläche, sowie der verschiedenen Formen des Schichtkopfes ein Beitrag zur Theorie des noch reichlich ungeklärten Phänomens der Schichtung der positiven Säule geliefert werden. Als erstes erhob sich die Frage, ob es nicht möglich sei, mit Hilfe der Kenntnis des Quergradienten F_r und der zu photographierenden Schichtform einen tieferen Einblick in den Schichtmechanismus zu gewinnen. Da der Gradient am Schichtkopf nicht bekannt ist, so ist hierzu allerdings zunächst auch die Kenntnis der Größe des Längsgradienten F_z erforderlich (siehe Fig. 1).

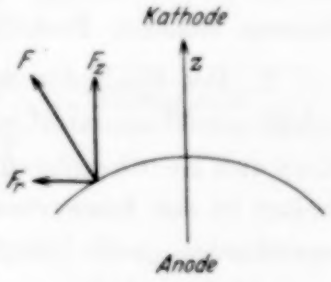


Fig. 1.
Zerlegung des Spannungsgradienten F am Schichtkopf in Längs- und Querkomponente F_z und F_r.

B. Experimenteller Teil.

1. Vorversuche. Bekanntlich wird die Entladung durch das Hineinbringen von Sonden mehr oder weniger stark gestört. Daher wurde zunächst versucht, bei der Messung des Längsgradienten mit einer rein optischen Methode ohne direkten Eingriff in die Entladung auszukommen, und zwar wurde die von Finkelnburg, Lau und Reichenheim[1]) beschriebene „Anregungsdispersion" herangezogen. Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt:

1. Der Spalt des Spektrographen war weit geöffnet. Mittels eines Achromaten wurde auf ihn ein scharfes Bild der Entladung abgebildet.

[1]) W. Finkelnburg, E. Lau u. O. Reichenheim, ZS. f. Phys. **61**, 782, 1930.

Dann erscheint im Spektrogramm an der Stelle jeder Linie jeweils in voller Breite ein getreues Abbild der Entladung. Entsprechend den verschiedenen Anregungsspannungen der Linien zeigt sich auch eine Anregungsdispersion, da bei den verschiedenen Linien der Abstand der Schichtköpfe von einer gemeinsamen Nullmarke aus verschieden groß ist. Einer genauen Auswertung der Spektrogramme setzen sich jedoch unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, die einerseits in zu langen Expositionszeiten und den währenddessen auftretenden Schwankungen der Entladung begründet sind, andererseits auf der verschiedenen Intensität der einzelnen Linien beruhen, die sich allerdings zum Teil durch verschiedene Belichtungszeiten ausgleichen läßt. Auch der Versuch einer Ausphotometrierung mittels eines Zeissschen selbstregistrierenden lichtelektrischen Photometers führte zu keinem sicheren Resultat.

2. Der Spalt des Spektrographen war auf nur 0,05 mm geöffnet. Man erhält mit Wasserstoff ganz ähnliche Aufnahmen, wie die von Finkelnburg, Lau und Reichenheim gezeigten. Auch hier bestehen erhebliche Schwierigkeiten in der Auswertung der Spektrogramme, da die deutlich vorhandene verschieden große Längsausdehnung der Linien sich auf mehrere Ursachen zurückführen läßt.

2. Sondenmessungen. Da die spektroskopischen Versuche das gewünschte Resultat nicht geliefert hatten, wurde trotz der erwähnten Bedenken nunmehr versucht, den Längsgradienten aus Sondenmessungen zu erhalten. Für diese Versuche wurde das in Fig. 2 gezeichnete Entladungsrohr verwendet. Es hat 2,55 cm äußeren Durchmesser, und an seinen beiden Enden befinden sich zur Aufnahme der Elektroden Gefäße E_1 und E_2 von je 6,8 cm Durchmesser. Die Länge des mittleren Teiles beträgt 37 cm. Die Elektroden waren Hohlzylinder von 4 cm Länge und 2 cm Durchmesser.

Bei den Messungen war Kathode stets die obere Elektrode im Gefäß E_1, welche mittels des Drehschliffes D gehoben und gesenkt werden konnte. Dadurch war es möglich, die Schichten an den feststehenden Sonden stetig vorbeizuführen. Die untere Elektrode war ebenfalls als Hohlzylinder ausgeführt, um sie gegebenenfalls als Kathode schalten und in ihr Natrium verdampfen zu können.

Für die Sonde wurde die in Fig. 2 gezeichnete Konstruktion verwendet: Die Zuführung a zur Anode ist hohl. Durch sie ist das Glasrohr b hindurchgeführt, welches über einen Barometerverschluß in vertikaler Richtung beweglich ist und in eine lange Kapillare ausläuft. Diese reicht in der Rohrachse bis weit in die positive Säule hinein; in ihr und dem Glasrohr b ist

die Zuleitung c zur Sonde S_1 geführt. Diese besteht aus einem möglichst genau in der Rohrmitte befindlichen Kreisscheibchen aus Platin von 0,1 bis 0,3 cm Durchmesser und etwa 0,01 cm Dicke. Die größeren Scheibchen waren an einen Platindraht von 0,02 cm Durchmesser angeschweißt. Das kleinste von etwa 0,1 cm Durchmesser wurde so hergestellt, daß am Ende des Drahtes ein Kügelchen angeschmolzen und mit einer besonderen Vorrichtung zu einem Scheibchen ausgehämmert wurde. Mit dieser Sonde wurde erreicht, daß die Beeinflussungen und Verdrückungen der Entladung rotationssymmetrisch waren. Allerdings mußte die Sonde sehr genau in der Rohrachse und ihre Ebene senkrecht zu dieser stehen, denn sonst wurden auch hier die Schichten unsymmetrisch verzerrt.

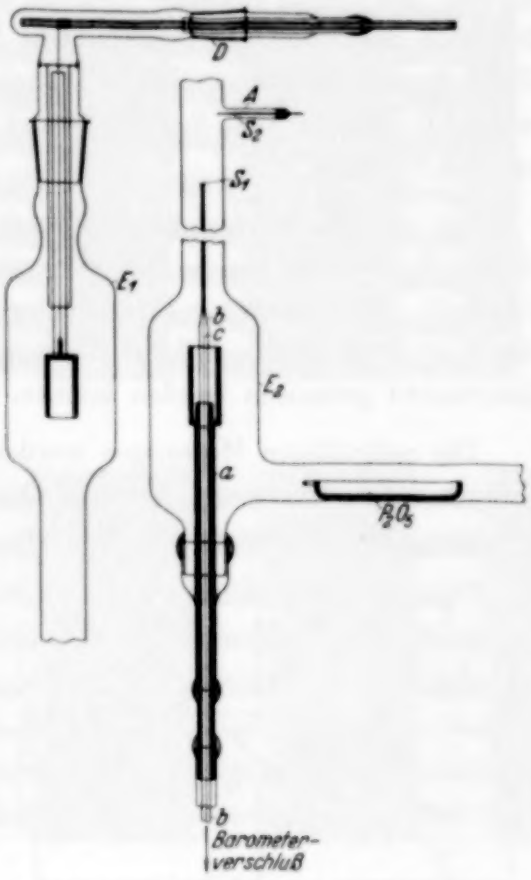


Fig. 2. Entladungsgefäß mit Sondenanordnung.

Die Beweglichkeit der Sonde S_1 in vertikaler Richtung war erforderlich, da sich die zunächst geplante Methode, bei Aufnahme der Sondencharakteristiken die Spannung zwischen Sonde und Anode zu messen, als unbrauchbar erwies, weil diese Spannung nicht konstant genug war.

Um die Verschiebung der Sonde bequem vom Schalttisch aus vornehmen zu können, wurde an dem Rohr b eine Zahnstange angebracht, auf die ein Ritzel wirkte. Auf die Achse des Ritzels war ein langes Glasrohr gekittet, welches bis an den Tisch reichte. Durch Drehen dieses Rohres wurde die Sonde gehoben oder gesenkt. Gleichzeitig konnte man mit einem Fernrohr ihre Stellung gegen einen auf das Entladungsrohr geklebten Maßstab und gegen die Entladung selbst ablesen.

Außerdem wurde in den Ansatz A ein 0,2 cm starker Eisendraht S_2 so eingeschmolzen, daß er gerade in das Hauptentladungsrohr hineinragte. Das Sondenpotential wurde nun gegen diese Hilfssonde gemessen. Das ist erlaubt, wenn man dafür sorgt, daß sie sich bei einer Meßreihe stets an der gleichen Stelle einer Schicht befindet. Wegen Vernachlässigung der Anlauf-

geschwindigkeit der Elektronen mißt man zwar die Spannung falsch, der Fehler ist jedoch bei allen Messungen der gleiche und hebt sich dadurch heraus. Die einmal gewählte Stellung der Entladung bezüglich der Sonde S_2 ließ sich mit Hilfe des Drehschliffes D und durch Ablesen eines zweiten Fernrohres festhalten, während mittels des Barometerverschlusses die gewünschte Anzahl von Schichten und Schichtteilen zwischen S_1 und S_2 eingestellt wurde.

Da sich die beiden Sonden relativ nahe beieinander befanden, war der größte vorkommende Spannungsabfall zwischen ihnen von der Größe 100 Volt. Das brachte gegenüber der Messung zwischen Sonde und Anode den Vorteil mit sich, daß die Spannung direkt mit einem empfindlichen Instrument gemessen werden konnte.

Die endgültigen Messungen wurden mit der Schaltung der Fig. 3 ausgeführt. Es bedeutet: B eine Akkumulatorenbatterie von 2600 Volt Spannung, P ein aus einem Wasserwiderstand und einigen hochohmigen Schniewindt-Bändern bestehendes Potentiometer und W einen Wasserwiderstand. R ist das Entladungsrohr mit Anode A, Kathode K und den Sonden S_1 und S_2. I_R und I_P sind zwei „Z-Typen" der Firma Siemens & Halske zur Messung des Stromes im Rohr und dem Potentiometer, I_S ein Weston-Galvanometer von 65 Ohm innerem Widerstand und einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-7}$ A/Skt. V_R ist ein statisches Voltmeter von Hartmann & Braun für 500 bis 1500 Volt und schließlich V_S ein Multizellularvoltmeter von Hartmann & Braun mit einem Meßbereich von 5 bis 150 Volt.

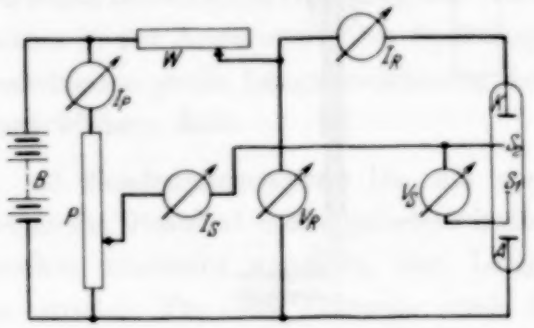


Fig. 3. Schaltschema für die Sondenmessungen.

Ursprünglich war geplant, die Sondenmessungen in buntem Wasserstoff auszuführen. Daher wurde unmittelbar am Entladungsrohr in die Pumpleitung ein Porzellanschiffchen mit P_2O_5 hineingebracht (Fig. 2). Anfangs trat auch ohne Schwierigkeit die übliche geschichtete Entladung auf. Nach einiger Zeit wurde jedoch diese Entladung von der Anode ausgehend verwaschen, die Schichten gerieten in Schwingungen, und man bekam eine in Anodennähe homogene, im übrigen Rohr geschichtete Säule. Daraufhin wurde das P_2O_5-Schiffchen aus der Pumpleitung entfernt, da offenbar unter den gegebenen Umständen eine geringe Feuchtigkeitshaut auf den Glaswänden für eine stationäre Schichtung der Säule nötig ist. Der Erfolg

dieser Maßnahme war auch der, daß sich nunmehr die Entladung tagelang konstant hielt. Neben diesen Schwierigkeiten, überhaupt eine geschichtete Entladung zu erhalten, traten noch solche auf, die in der Sondenmethode an sich begründet waren. Trotzdem die Sonde nach und nach von 0,3 cm auf rund 0,1 cm Durchmesser verkleinert worden war, verzerrte sie die Entladung doch erheblich. Je nach ihrer Stellung in der Schicht verdrückte sie den Schichtkopf nach der Anode oder nach der Kathode zu. Im allgemeinen wurde die Entfernung zwischen den beiden Schichtköpfen, zwischen denen sich die Sonde befand, vergrößert. Wurde die Sonde durch eine Schicht hindurch bewegt, so gab es kurz hinter dem Kopf eine Stelle, an der die Schicht sprunghaft ihre Gestalt änderte. Bei den meisten Drucken war dieser Sprung so groß, daß man tatsächlich nur ein kleines Stück einer Schicht mit der Sonde abtasten konnte. Namentlich bei Schichtpaaren traten derartige Unstetigkeiten auf, daß es unmöglich war, irgendwelche Messungen an diesen anzustellen. Auch die einfachen Schichten bei hohem Druck waren nicht zu erfassen. Nur in einem kleinen Druckbereich um etwa 0,6 Tor war es möglich, die Sonde ohne einen allzu großen Sprung durch die Schichten hindurchzuführen.

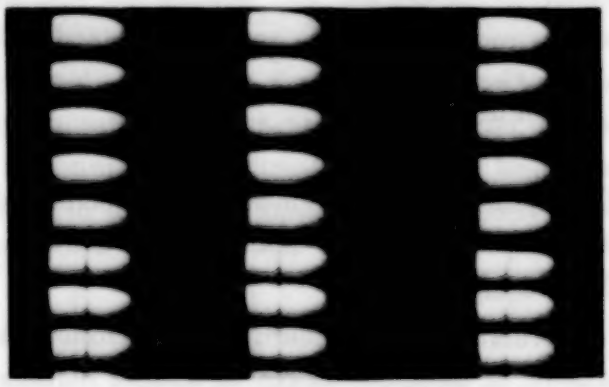


Fig. 4.

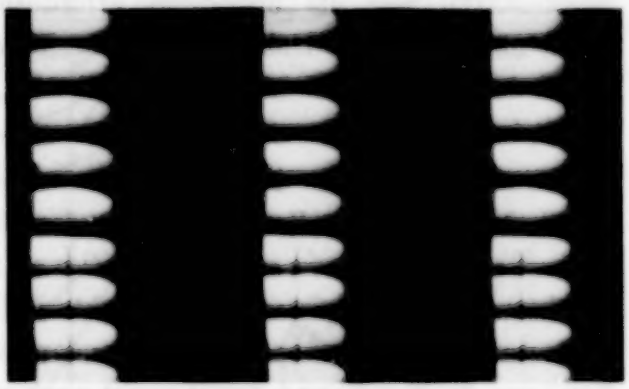


Fig. 5.

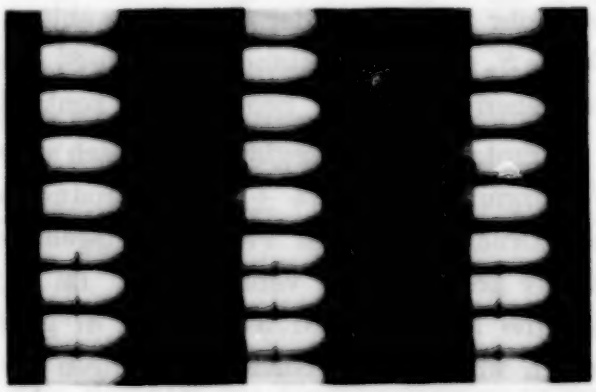


Fig. 6.

Fig. 4, 5 und 6. Veränderung der Schichtform beim Hindurchführen der Sonde. Neun verschiedene Sondenstellungen. Sonde stromlos.

Es konnte daher nur bei einem Druck von etwa 0,6 Tor gearbeitet werden. In Fig. 4 bis 6 sind Photographien von neun verschiedenen Sondenstellungen gegeben. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Strom in der Hauptentladung	10,0 mA $\approx$ 2,6 mA/cm^2
Gasdruck	0,63 Tor
Füllgas	H_2, feucht
Sonde stromlos	

Die Entfernung der Sonde vom Schichtkopf betrug: 0,0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 mm. Man erkennt deutlich den Einfluß der Sonde auf die Entladung.

Auch eine Veränderung der Stromstärke über einen größeren Bereich war nicht möglich, da bei zu kleiner Stromstärke im Rohr die Sonde einen zu großen Anteil der gesamten Stromführung übernahm. Bei größerer Stromstärke war die unbedingt erforderliche Konstanz der Entladung nicht mehr über die Dauer einer Meßreihe aufrecht zu erhalten. Es wurde daher durchweg mit 8 bis 10 mA gearbeitet. Eine Probemessung bei 20 mA ergab keinen besonderen Unterschied.

Die Konstruktion der in der Rohrachse beweglichen Sonde ermöglicht es, die Verteilung der Zustandsgrößen des Säulenplasmas in der Symmetrieachse der Schichten zu messen. Zu diesem Zwecke sind für möglichst viele Punkte die Strom-Spannungscharakteristiken der Sonde aufzunehmen. Ändert man das Sondenpotential, so ändert sich auch die Dicke der Langmuir-Zone um die Sonde und damit meist auch etwas die Lage der Schicht. Bei jedem Meßwert mußte also neben der Stromstärke der Hauptentladung im Rohr und neben der einmal gewählten Lage der Entladung gegen die Sonde S_2 auch der Abstand der Sonde S_1 gegen den nächsten zur Sonde S_2 zu gelegenen äußersten Schichtrand kontrolliert und nachgestellt werden.

Trotz größter Sorgfalt ließen sich die Messungen nur innerhalb einer Fehlergrenze von etwa $\pm$ 10% reproduzieren, da sehr geringe Änderungen des Druckes und des Feuchtigkeitsgehaltes der Wasserstoffüllung einen relativ großen Fehler verursachten. Im folgenden sind die Diagramme für die drei Meßreihen Nr. 34, 35 und 37 gebracht. Bei allen drei Versuchsreihen waren die Versuchsbedingungen die gleichen, nämlich:

Gasdruck	0,6 Tor
Strom in der Hauptentladung	8,0 mA

Der Schichtabstand, die Entfernung zwischen zwei Schichtköpfen, betrug fast genau 9 mm. Bedeutet Δ_s die Entfernung zwischen Sonde und Schichtkopf (positiv, wenn der Abstand Anode-Schichtkopf größer ist,

als die Entfernung zwischen Anode und Sonde), so steht die Sonde bei $\Delta_s = 9$ mm also gerade an dem nächsten der Anode zu gelegenen Kopf.

Die Versuchsreihen Nr. 34 und 35 wurden mit wachsendem Δ_s, die Reihe Nr. 37 mit abnehmendem Δ_s aufgenommen. Die Messungen wurden in der bekannten Weise ausgewertet. Es wurde der Ionenstrom (positives Vorzeichen) über der Sondenspannung aufgetragen. Der Strom ist bei großen Werten annähernd der Spannung proportional. Unter der Annahme, daß sich für den reinen Ionenstrom die Verhältnisse bei verschwindender

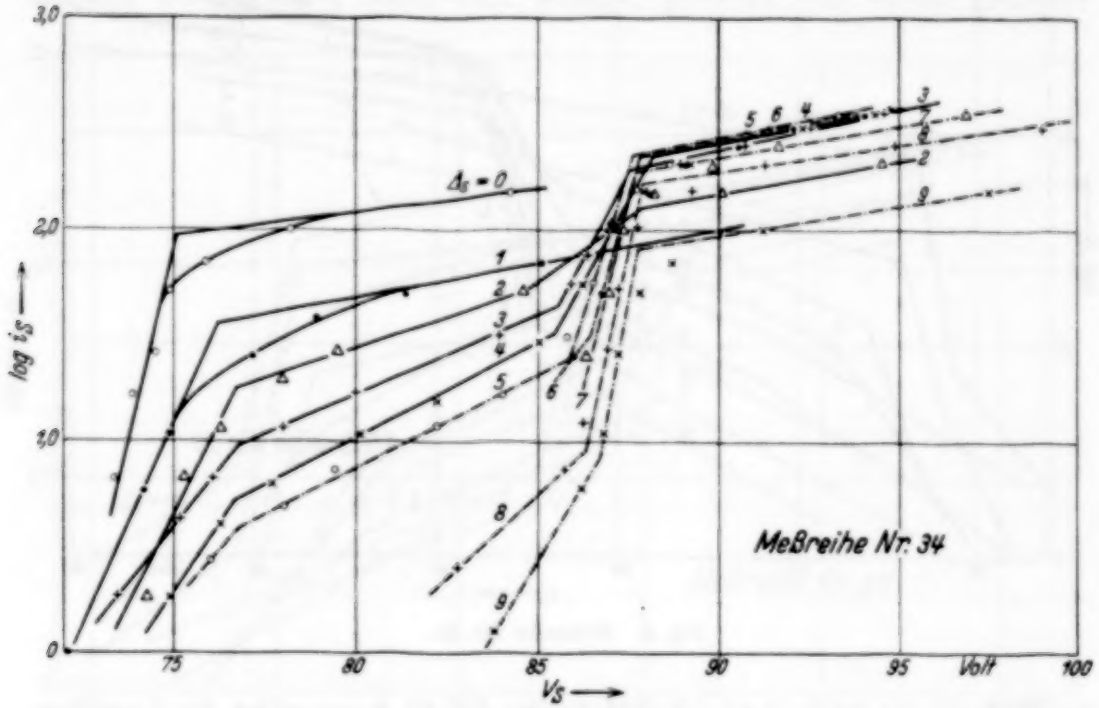


Fig. 7. Meßreihe Nr. 34.
Sondencharakteristiken bei zehn verschiedenen Stellungen der Sonde in der Schicht.
Ordinaten: Logarithmus des reinen Elektronenstromes;
Abszissen: Potential der Sonde gegen die Hilfssonde S_2.

Stromstärke nicht ändern, extrapoliert man die lineare Ionenstromcharakteristik bis zur Stromstärke Null und erhält aus der Differenz dieser extrapolierten Werte gegen die gemessene Kurve die am reinen Elektronenstrom anzubringenden Korrektionen.

In Fig. 7 bis 9 ist für die drei Meßsätze der Elektronenstrom in logarithmischem Maßstabe über der Sondenspannung aufgetragen. Dabei wurden die aus dem Ionenstrom gewonnenen Korrektionen berücksichtigt. Es zeigte sich, daß beim Durchlaufen einer Schicht sich die Gestalt der Charakteristiken stark ändert. In der Nähe des Schichtkopfes haben die Kurven einen annähernd idealen Verlauf, d. h. einen linearen steilen Anstieg,

welcher über einen ziemlich scharfen Knick in einen nur wenig geneigten Ast übergeht. Im mittleren Schichtgebiet treten dagegen die in der Literatur mehrfach erwähnten[1]) „S-Charakteristiken" auf, die sich aus vier linearen Ästen verschiedener Neigung zusammensetzen.

Die Gestalt einander entsprechender Charakteristiken ist auf allen drei Kurvenblättern die gleiche; ebenso die gegenseitige Lage der Kurven

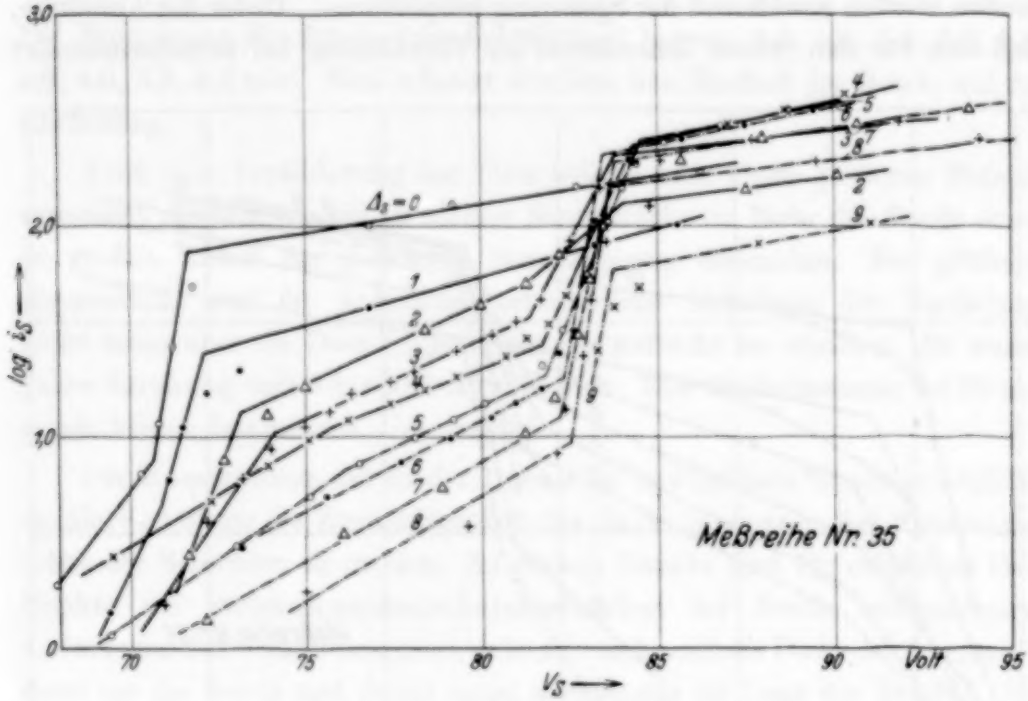


Fig. 8. Meßreihe Nr. 35.

bei Meßsatz Nr. 34 und 35. Bei Meßreihe Nr. 37 dagegen ist die Lage der Kurven deutlich eine andere. Dies kommt daher, daß hier die Richtung der Durchmessung der Schicht entgegengesetzt war, wie bei den beiden anderen Meßsätzen. Es kommt hierin die erwähnte stetige Veränderung

[1]) A. Bramley, Phys. Rev. **26**, 794, 1925; R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931; D. v. Oettingen, ebenda **19**, 513, 1934. v. Oettingen findet in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bei feuchtem Wasserstoff, daß bei Schichten in Stickstoff das Gebiet, in welchem regelmäßig S-Charakteristiken auftreten, sich auf den am schwächsten leuchtenden Teil der Schicht erstreckt. Wie M. I. Druyvesteyn (ZS. f. Phys. **64**, 781, 1930) sieht er die Ursache seiner S-Kurven in dem Energieverlust der Elektronen infolge unelastischer Stöße innerhalb der die Sonde umgebenden Raumladungsschicht und zwar mit metastabilen Stickstoffmolekülen. — Wir wollen in Anlehnung an K. G. Emeléus und R. H. Sloane (Phil. Mag. **14**, 355, 1932) die S-Charakteristiken als durch Überlagerung zweier verschiedener Maxwell-Verteilungen entstanden erklären.

der Entladung während der Messung zum Ausdruck, die sich zwar nicht auf die *Gestalt* einer einzelnen Charakteristik auswirkt, wohl aber auf ihre *Lage* zu den anderen Kurven. Das gleiche gilt übrigens auch für die Charakteristiken des positiven Stromanteils.

Aus den Kurven, welche die Abhängigkeit des reinen Elektronenstromes von der Sondenspannung darstellen, sind bekanntlich drei wichtige Größen zu entnehmen.

1. Die Spannung, bei welcher der (in halblogarithmischer Darstellung lineare) Stromanstieg mehr oder weniger plötzlich von einem größeren

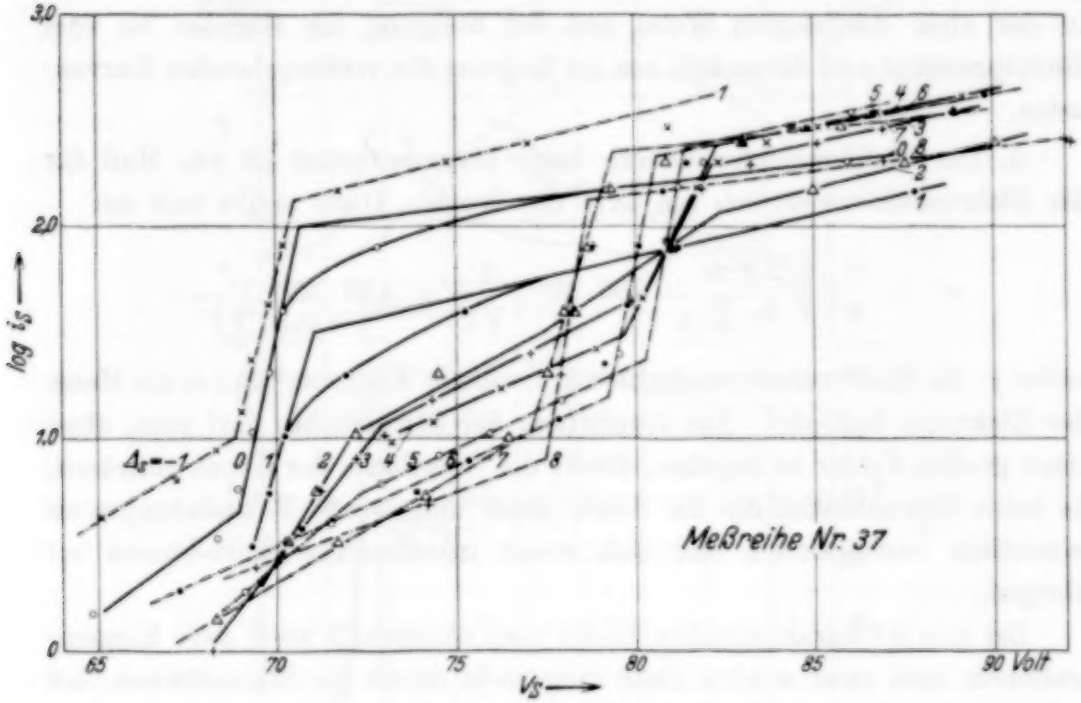


Fig. 9. Meßreihe Nr. 37.

Werte zu einem kleineren übergeht, gibt das *Raumpotential* am Ort der Sonde an. Hierbei ist zu beachten, daß bei den *S*-Charakteristiken der obere Knickpunkt zu wählen ist.

2. Die Steigung der Geraden bis zum Raumpotential gestattet die „Elektronentemperatur" zu berechnen.

Es ergibt sich

$$\frac{\Delta \ln i^-}{\Delta V} = \frac{e}{k \cdot T} \quad \text{oder} \quad T = 11600 \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \ln i^-}.$$

Des weiteren gilt.

$$V' = \frac{3}{2} \cdot \frac{k \cdot T}{e} = \frac{T}{7733}$$

und somit:

$$V' = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \ln i^-} = 0{,}651 \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \log i^-}.$$

Hierbei bedeutet i^- den Elektronenstrom zur Sonde, V das negative Potential der Sonde gegen ihre Umgebung in Volt, T und V' die „Elektronentemperatur" in ° K und in e-Volt. k und e sind Boltzmannsche Konstante und Elementarladung.

Bei den S-Charakteristiken findet man gemäß der in der Fußnote S. 338 gegebenen Deutung zwei verschiedene Temperaturen, und zwar die eine in der eben dargelegten Weise aus der Steigung der Geraden bis zum Raumpotential und die andere aus der Neigung des vorhergehenden Kurvenastes.

3. Die Elektronenstromstärke beim Raumpotential ist ein Maß für die *Elektronenkonzentration* am Orte der Sonde. Diese ergibt sich zu:

$$n^- = \frac{j^-}{e} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{k \cdot T}} = 4{,}03 \cdot 10^{13} \cdot \frac{j^-}{\sqrt{T}} = 4{,}58 \cdot 10^{11} \cdot \frac{j^-}{\sqrt{V'}},$$

wobei j^- die Elektronenstromdichte zur Sonde in Amp./cm² und m die Masse des Elektrons bedeutet. Zur Ermittlung der Stromdichte darf man, ohne einen großen Fehler zu begehen, direkt die Oberfläche der Sonde einsetzen, da beim Ortspotential die die Sonde sonst umgebende Raumladungszone wesentlich verschwindet und sich somit irgendwelche Korrekturen erübrigen.

Bei den S-Charakteristiken findet man sinngemäß auch zwei Konzentrationen, und zwar werden diese dargestellt durch die Stromstärken, bei welchen die die beiden Elektronengruppen repräsentierenden Geraden durch das Ortspotential gehen. (Die eine von diesen muß natürlich bis dahin linear extrapoliert werden.)

4. Schließlich erhält man in bekannter Weise mittels graphischer Differentiation aus der Kurve der Potentialverteilung die *Feldstärke*. Gewisse prinzipielle Schwierigkeiten in der Auswertung der Charakteristiken können in solchen Gebieten auftreten, in denen die normale Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten der Träger im Plasma gestört ist, voraussichtlich also wesentlich im Schichtkopf, dem Orte der größten Feldstärke. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß sich gerade dieses Gebiet der Messung überhaupt entzieht, da der Schichtkopf vor der Sonde je nach deren Stellung anoden- oder kathodenwärts ausweicht, so daß man nur an der Grenze vor und hinter diesem Gebiet messen kann.

In Fig. 10a und b ist der Verlauf der soeben besprochenen vier Größen längs der Achse einer Schicht aufgetragen. Es ist die Lage des Schichtkopfes sowie die Richtung zur Anode und zur Kathode gekennzeichnet. Der Index 1 bezeichnet die durch die ganze Schicht existierende langsamere Elektronengruppe, der Index 2 die nur im Falle der S-Charakteristiken vorhandene schnellere Gruppe. Der Abszissenmaßstab ist in Millimetern und in freien Elektronenweglängen angegeben. Die einzelnen Kurven

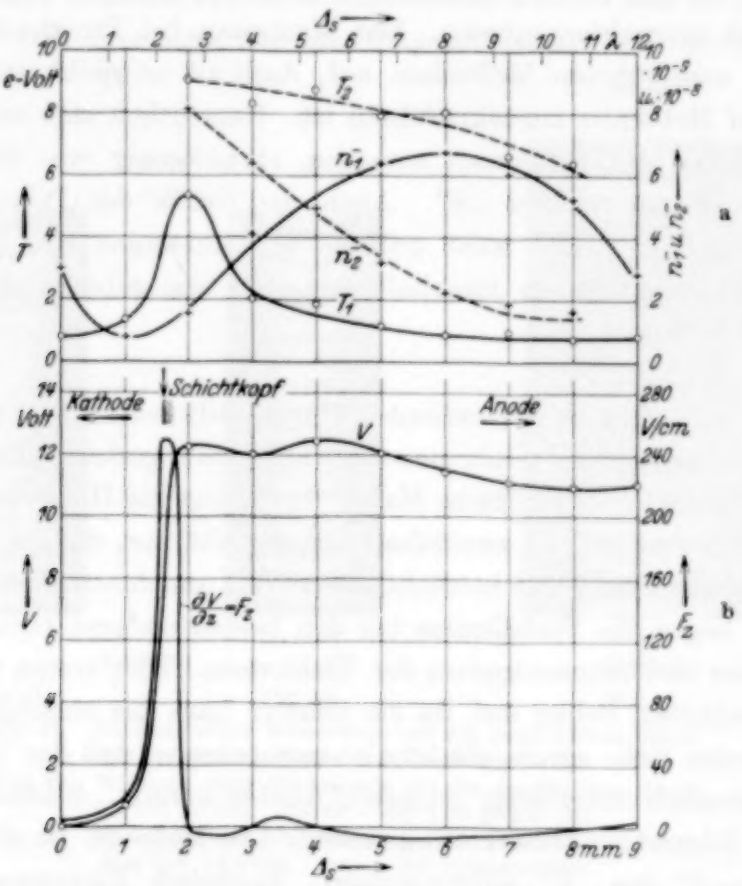


Fig. 10a. Verlauf der Elektronentemperatur und -konzentration längs einer Schicht. Ordinaten: T_1 und T_2 Temperatur der langsamen bzw. der schnellen Elektronengruppe in e-Volt; n_1^- und n_2^- Konzentration der beiden Gruppen in Anzahl pro 10^{-9} bzw. 10^{-8} cm³.

Fig. 10b. Verlauf von Ortspotential und Längsgradient längs einer Schicht. Ordinaten: V Ortspotential in Volt bezogen auf den Sondenort „0"; F_z Längsgradient in Volt/cm.

Abszissen: Ort längs der Schichtachse; oben in freien Weglängen, unten in mm.

sind durch Mittelbildung aus den drei Versuchsreihen Nr. 34, 35 und 37 erhalten worden. Der nähere Verlauf der Kurven soll im theoretischen Teil der Arbeit diskutiert werden. Hier soll nur noch auf ihre Genauigkeit eingegangen werden.

Bei näherer Betrachtung der Kurvenblätter Fig. 7 bis 9 erkennt man, daß offenbar die Ermittlung des Knickpunktes der Charakteristiken, also des Ortspotentials, die größten Schwierigkeiten bereitet, da es meistens möglich ist, die Geraden in verschiedener Weise zu zeichnen. Hierzu kommt als weitere sehr wesentliche Fehlerquelle die schon mehrfach erwähnte Veränderung der Entladung, die es unmöglich macht, die relative Lage der einzelnen Charakteristiken genau zu erkennen. Infolgedessen wird man den Verlauf der Potentialkurve in seinen feineren Einzelheiten als zweifelhaft betrachten müssen. Das Maximum bei Punkt „4" tritt zwar bei allen ausgeführten Meßreihen auf, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß es auf Meßfehler zurückzuführen ist. Namentlich läßt sich über seine relative Höhe nichts Genaues aussagen, ebensowenig wie über Ort und Tiefe des Minimums bei „8". Auch die Größe der Potentialdifferenz zwischen „1" und „2" weist größere Schwankungen auf, doch dürften alle diese Unsicherheiten innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen von $\pm 10\,\%$ liegen.

Da der Verlauf des Gradienten durch Differentiation der Potentialkurve gewonnen wurde, gelten die soeben für diese angestellten Betrachtungen für die Feldstärke in erhöhtem Maße. Vor allem die Höhe des Maximums in der Nähe von „2" ist zweifelhaft. Fest steht nur, daß an diesem Orte die Feldstärke einen recht beträchtlichen Wert annehmen muß. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei den beiden anderen Größen, nämlich Temperatur und Konzentration der Elektronen. Hier treten nur die oben zuerst erwähnten Fehler auf, da die relative Lage der einzelnen Charakteristiken keine Rolle spielt. Es ist also anzunehmen, daß der Verlauf dieser Größen ziemlich zuverlässig gemessen werden konnte. Schließlich sei hier noch auf folgendes aufmerksam gemacht: Die Meßreihe Nr. 37 wurde von Punkt „— 1" bis „8" aufgenommen. Bezüglich Elektronentemperatur und -konzentration entspricht Punkt „— 1" einem zwischen „8" und „9" gelegenen Punkte. Bei der Mittelbildung für Fig. 10 wurden die zu „— 1" gehörigen Werte mit denen des Punktes „9" der anderen Meßsätze kombiniert. Der Wert des Potentials bei „— 1" läßt sich offenbar nicht in dieser Weise verwenden, da er von Schicht zu Schicht um den Betrag der Schichtpotentialdifferenz zunimmt. Daher wurde bei Versuch Nr. 37 die Größe des Potentials in Punkt „9" in geeigneter Weise aus dem übrigen Kurvenverlauf extrapoliert. Es wurde so der Wert 8,36 Volt gefunden und zur Mittelbildung eingesetzt. Damit ergibt sich für die Schichtpotentialdifferenz eine Größe von 11,05 Volt.

Wie auf S. 336/337 erwähnt, entsprechen die Punkte „0" und „9" — in der Messung[1]) — je dem Orte eines Schichtkopfes. Es ist bemerkenswert und spricht für die Meßgenauigkeit, daß sowohl die Größe als auch die örtliche Änderung von Gradient, Elektronentemperatur und -konzentration an diesen beiden homologen Stellen praktisch gleich sind.

3. Verschiedenes. Um den Einfluß der Rohrwand zu studieren, wurde in einem 140 cm langen Rohr von 9,3 cm äußerem Durchmesser ein 10 cm langer Drahtnetzzylinder angebracht, welcher eng an der Rohrwand anlag. Wurde er etwa auf das Ortspotential der ihn durchsetzenden

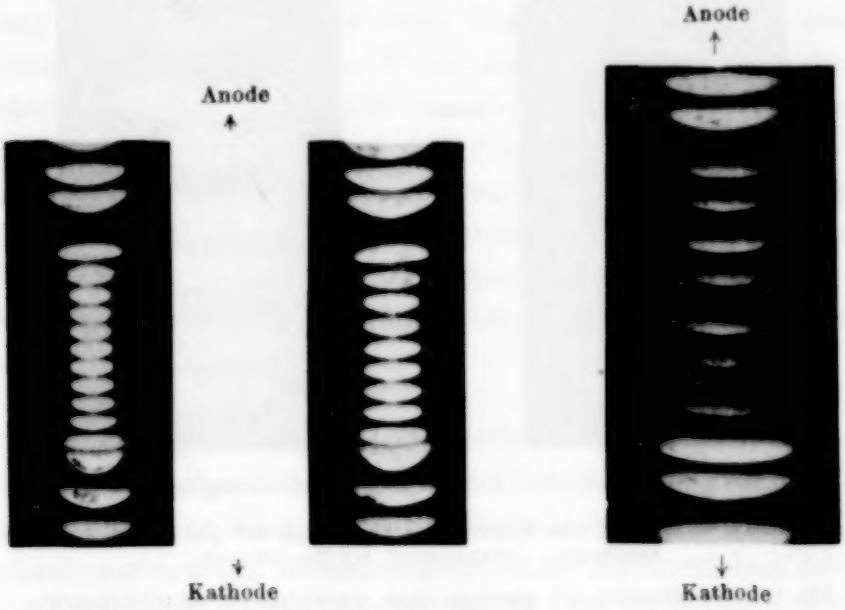


Fig. 11. Fig. 12. Fig. 13.

Fig. 11. Wirkung einer Wandsonde auf die geschichtete Säule. 0,2 Tor 5 mA. Sonde −250 Volt gegen Ort.

Fig. 12. Wirkung einer Wandsonde auf die geschichtete Säule. 0,2 Tor 10 mA. Sonde −290 Volt gegen Ort.

Fig. 13. Wirkung einer Wandsonde auf die geschichtete Säule. 0,46 Tor 10,0 mA. Sonde auf Ortspotential.

Entladung gebracht, so störte er diese nur wenig; man konnte dann sein Potential innerhalb eines Bereiches von ungefähr 50 Volt verschieben, ohne daß eine wesentliche Veränderung der Entladung eintrat. Wurde er stärker positiv gemacht, so übernahm er sehr bald die Funktion der Anode. Ein größeres negatives Potential ließ die Entladung innerhalb des Zylinders sich mehr und mehr verengen, bis er schließlich zur Kathode geworden war.

In Fig. 11 bis 13 ist für verschiedene Entladungsbedingungen je ein Beispiel gebracht. In Fig. 11 und 12 ist das Drahtnetz bereits stark negativ.

[1]) Wegen der wahren Lage des Schichtkopfes in den Diagrammen Fig. 10 siehe im theoretischen Teil!

Man erkennt deutlich, wie sich in ihm die Säule kontrahiert hat und dementsprechend gemäß den Ähnlichkeitsgesetzen auch die Schichtlänge kleiner geworden ist. Eine genaue Ausmessung ergibt, daß sich z. B. in Fig. 12 der Durchmesser der Schichten im Verhältnis 1 : 0,64, ihr Abstand im Verhältnis 1 : 0,72 verkleinert hat. In Fig. 13 befindet sich das Drahtnetz ungefähr auf dem Ortspotential. Auch hier scheint sich die Säule etwas kontrahiert zu haben; dieser Eindruck entsteht jedoch nur durch die Lichtschwächung im Drahtnetz. Dieser Fehler ist seitlich, wo die Netzfläche

Fig. 14.

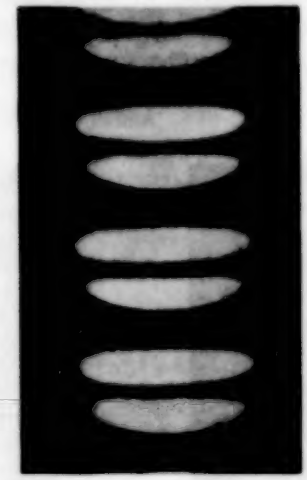


Fig. 15.

Fig. 14. Einander völlig ähnliche Einzelschichten, jedoch mit paarweise verschiedenen Abständen. (Wasserstoff, 0,2 Tor, 42 mA).

Fig. 15. Schichtpaare mit ausgesprochen verschiedenen Einzelschichten. (Wasserstoff, 0,2 Tor, 6,0 mA).

gegen die Bildebene am stärksten geneigt ist, am größten. Infolgedessen tritt er bei den vorhergehenden Aufnahmen, bei denen außerdem wegen der größeren Stromdichte im Zylinder die Lichtintensität gegenüber der unkontrahierten Säule gesteigert ist, nicht in Erscheinung. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß innerhalb ziemlich weiter Grenzen das *Wandpotential* keine erhebliche Rolle für die Schichtbildung spielen kann.

Im gleichen Rohr wurden noch einige rein phänomenologische Versuche über das Auftreten von *Schichtpaaren* angestellt. Hierbei wurde gefunden, daß in Wasserstoff das Existenzbereich von Schichtpaaren weitaus am größten ist bei Anwesenheit von P_2O_5 und etwas Hg im Rohr, wobei bekanntlich die Intensität der Linien des Quecksilbertripletts außerordentlich groß ist. In gewöhnlichem Wasserstoff existieren Schichtpaare nur innerhalb viel engerer Grenzen der Entladungsbedingungen, und in trockenem und quecksilberfreiem Wasserstoff (mit Natrium im Rohr) ist die Bildung von

Schichtpaaren vollständig verschwunden. In letzterem Falle wurden bei hohem Druck (etwa 1 Tor) gelegentlich außergewöhnlich große Schichtlängen erhalten (etwa 13 cm bei 9,3 cm äußerem Rohrdurchmesser!). Die Erscheinung des bevorzugten Auftretens von Schichtpaaren in buntem Wasserstoff legt die Vermutung nahe, daß dieses irgendwie auf der Gegenwart der Quecksilberatome beruht. Vielleicht sind es metastabile Zustände, welche die doppelte Periodizität in der Schichtbildung verursachen.

Zur Frage des Entstehens von Schichtpaaren ist noch folgende Beobachtung wichtig: Wie Fig. 14 zeigt, kann die Schichtlänge nacheinander abwechselnd zwei verschiedene Werte annehmen. Dabei sind die einzelnen Schichten nach Form und Farbe einander vollkommen gleich, und auf den ersten Blick gewährt die Säule den Eindruck einer völlig gleichförmigen Schichtung. Bei Erhöhung von Druck oder Stromstärke geht diese Form stetig in die bekannten Schichtpaare der Fig. 15 über, so daß sie wohl bereits als Beginn der Schichtpaarbildung anzusprechen ist. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten hat sich bisher noch nicht finden lassen.

C. Theoretischer Teil.

Die bisher vorhandenen Theorien der Schichtbildung sind fast ausnahmslos mit mehr oder weniger großen Mängeln behaftet. Darstellungen der verschiedenen neueren Gedankengänge über das Entstehen der Schichten und ihre Stabilität finden sich im Handb. der Experimentalphysik XIII, Teil 3, S. 545 ff., ferner bei R. Seeliger, Physik der Gasentladungen, 2. Aufl., S. 449 ff. Eine Theorie, die den tatsächlichen Verhältnissen wohl am nächsten kommt und die sich im wesentlichen auch mit den hier entwickelten Gedankengängen deckt, stammt von Holm[1]). Ansätze zu dieser Theorie finden sich schon in einer früheren Arbeit[2]) von ihm.

Im folgenden soll im Anschluß an die elektrische Durchmessung einer Schicht versucht werden, eine Theorie der Schichtbildung darzulegen, die in allen Einzelheiten mit den vorliegenden Meßergebnissen in Übereinstimmung steht. Die Fig. 10 gibt ein Bild vom Verlauf der vier Größen „Potential", „Feldstärke", „Elektronenkonzentration" und „Temperatur der Elektronen" längs einer Schicht, und zwar in ihrer Symmetrieachse. Gemessen wurde von Schichtkopf zu Schichtkopf in Richtung Kathode

[1]) R. Holm, ZS. f. Phys. **75**, 171, 1932. — [2]) R. Holm, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **3**, 159, 1923/24.

—Anode; es entspricht also zunächst Punkt „0" und Punkt „9" je einem Schichtkopf. Augenscheinlich kann diese Lage aber nicht richtig sein, denn es ist undenkbar, daß z. B. die Stelle größter Feldstärke nicht unmittelbar am Schichtkopf selbst liegen sollte, sondern erst etwa 1,5 mm dahinter. Es muß also hier eine systematische Verschiebung vorliegen. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Wenn sich die Sonde scheinbar am Schichtkopf befand (Ablesung der Sondenstellung mittels Fernrohr!), stand sie in Wirklichkeit noch ein kleines Stück vor diesem, wie in Fig. 16 schematisch gezeigt. Durch die Anwesenheit der Sonde wurde nämlich der Kopf in der Mitte etwas eingebuchtet. Diese Einbuchtung war aber durch das Fernrohr nicht erkennbar, und so stand die Sonde beim Punkt „0" zwar in der Höhe der äußeren wallförmigen Umrandung des Schichtkopfes, fiel aber in der Rohrachse nicht mit ihm zusammen. Die Tiefe der Einbuchtung betrug etwa 1,5 mm, so daß also in Fig. 10 der Schichtkopf tatsächlich mit der Stelle des größten Gradienten zu identifizieren ist.

Fig. 16. Fehler in der Ablesung der Sondenstellung unmittelbar am Schichtkopf.

Der Verlauf des *Potentials* an der Stelle des Schichtkopfes entspricht im wesentlichen demjenigen durch eine elektrische Doppelschicht: Das Potential geht von einem annähernd konstanten Wert sprunghaft in einen anderen ebenfalls annähernd konstanten Wert über. Es ist also zu schließen, daß an der betreffenden Stelle zwei relativ starke Raumladungen verschiedenen Vorzeichens eng aneinander gelagert sind. Da am Schichtkopf das Potential und der Gradient von der Kathode aus gerechnet zunehmen, ist der zweite Differentialquotient, welcher ein Maß für die Raumladung bildet, zunächst positiv. Nachdem der Gradient sein Maximum überschritten hat, wird der Differentialquotient negativ. Gemäß der Poissonschen Gleichung ergibt sich also von der Kathode aus gerechnet vor dem steilen Anstieg des Potentials eine negative, dahinter eine positive Raumladung. Diese beiden Raumladungen sind die Grundlage für die ganze neue Theorie der Schichtbildung, und zunächst soll ihre Entstehung untersucht werden: In dem dunklen Gebiet vor dem Schichtkopf ist der Gradient sehr klein — etwa 2—3 Volt/cm —, noch etwas vorher sogar negativ (Fig. 10). Die von der vorhergehenden Schicht ankommenden Elektronen sind also stark abgebremst worden und werden nur ganz wenig beschleunigt. Infolge ihrer geringen Geschwindigkeit haben sie nun die Möglichkeit, sich an neutrale Moleküle anzulagern und negative Ionen zu bilden. Die Beweglichkeit dieser negativen Ionen ist wesentlich geringer als die der Elektronen. Da

im Rohr die gesamte Stromführung an jeder Stelle die gleiche sein muß, gilt bekanntlich die Beziehung:

$$n \cdot v = \text{const},$$

wobei n und v die Konzentration und Geschwindigkeit der Ladungsträger bedeuten. Wo also die sehr langsamen negativen Ionen auftreten, muß n entsprechend groß werden und sich somit eine negative Raumladung ausbilden.

In dieser Raumladung treten starke elektrostatische Kräfte auf, welche die Träger auseinander zu treiben und damit die ganze Raumladung wieder zu vernichten suchen. Die am Rohr liegende Spannung hält indessen den Stromtransport aufrecht, so daß die Raumladung immer wieder neu ersetzt wird. Andererseits würde die negative Raumladung allein den Stromtransport unterdrücken; die treibende Spannung erzwingt ihn weiterhin durch hohe Feldstärke. Diese beschleunigt die wenigen noch vorhandenen Elektronen auf ganz kurzem Wege so stark, daß sie sofort ionisieren. Auch die so neu gebildeten Elektronen werden zur Anode hin stark beschleunigt, so daß sie zum Teil ebenfalls nach kurzem Wege die Ionisierungsgeschwindigkeit erlangen. Die zurückbleibenden positiven Ionen bilden infolge ihrer geringen Beweglichkeit eine starke Raumladung, welche zusammen mit der negativen Ladung die Doppelschicht bildet.

Aus ihrer Entstehung ergibt sich auch die Stabilität dieser Doppelschicht. Die beiden Raumladungen ziehen sich gegenseitig an. Die Ladungsverluste infolge Wiedervereinigung[1]) und Abwanderung an die Rohrwand werden einerseits gedeckt durch die von der vorhergehenden Schicht ankommenden Elektronen, andererseits durch die infolge Ionisation neu entstehenden Ionen. Diese Neuerzeugung von positiven Ionen wiederum ist gewährleistet durch die in dem Grenzgebiet zwischen den beiden Raumladungen herrschende große Feldstärke.

Diejenigen Elektronen, welche das Gebiet der positiven Raumladung mit großen Geschwindigkeiten in Richtung der Anode verlassen haben, werden durch eben diese Raumladung wieder stark abgebremst. Dort liegt die Stelle, an welcher der Gradient negativ wird und der geschilderte Vorgang des Entstehens einer negativen Raumladung für die nächste Schicht beginnt.

Alle bisherigen Überlegungen beruhten lediglich auf dem Verhalten des *Potentials* und des *Gradienten* längs einer Schicht. Es ist nun die Frage,

[1]) Wegen der großen Feldstärke zwischen den Raumladungen wird die Wiedervereinigung zwischen positiven Ionen und Elektronen nur gering sein (R. Holm, Phys. ZS. **16**, 20, 1915; **19**, 555, 1918). Die negativen Ionen dagegen werden durch Wiedervereinigung mit positiven Ionen verschwinden.

wie sich der Verlauf der anderen gemessenen Größen in dieses Bild einfügen läßt.

Zunächst die *Elektronentemperatur*. Wie schon mehrfach erwähnt, folgt aus dem Auftreten von *S*-Charakteristiken das Vorhandensein zweier Elektronengruppen verschiedener Geschwindigkeit in dem fraglichen Gebiet. Dieses erstreckt sich vom Schichtkopf aus bis gegen das Ende des leuchtenden Teiles der Schicht hin. Die beiden Kurven der Elektronentemperatur in Fig. 10a zeigen ihr Maximum an einer Stelle unmittelbar hinter dem Ort des größten Gradienten. Dort haben die Elektronen also — wie zu erwarten — ihre maximale Geschwindigkeit. Es ist nach der Theorie die Stelle, an welcher sich die positive Raumladung befindet, wo also tatsächlich die Elektronen am schnellsten sein müssen. Die Temperatur der Gruppe mit kleinerer mittlerer Geschwindigkeit nimmt vom Maximum aus rasch zu ziemlich kleinen Werten ab, während die schnellere Gruppe ihre Geschwindigkeit annähernd beibehält, bis am Ende der leuchtenden Zone die schnellen Elektronen aufgebraucht sind und die Kurve wahrscheinlich rasch in die der langsamen Gruppe übergeht.

Hiermit kommen wir zum Verlauf der beiden Kurven für die *Elektronenkonzentration*. Im Schichtkopf wird auf der kurzen Strecke hoher Feldstärke plötzlich eine größere Anzahl schneller Elektronen erzeugt. In dieser Elektronenwolke von zunächst nahezu homogener Geschwindigkeit stellt sich sehr bald eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung ein, und die Wolke wandert nur sehr wenig langsamer werdend anodenwärts weiter. Auf diesem Wege wird sie immer schwächer, teils durch anregende Stöße ihrer langsameren, teils durch ionisierende Stöße ihrer schnelleren Komponenten, bis sie schließlich vollkommen aufgebraucht ist. Die durch Stoß neu erzeugten sowie die nach einem unelastischen Stoß aus der schnellen Wolke ausgeschiedenen Elektronen bilden die langsame Elektronengruppe, deren Konzentration gegen das Ende einer Schicht hin also immer größer werden muß. Der weitere Verlauf der Kurve scheint zunächst im Widerspruch zur Theorie zu stehen, da sie gerade an der Stelle, wo theoretisch die Elektronenkonzentration am größten sein sollte, nämlich unmittelbar vor dem steilen Maximum des Gradienten, ein ausgeprägtes Minimum zeigt. Dieses Minimum rührt jedoch daher, daß an der betreffenden Stelle sich auch tatsächlich nur eine geringe Anzahl von Elektronen befindet. Dagegen ist dort die Konzentration der negativen Ionen sehr groß; und ebenso wie in der Sondencharakteristik die Größe des Stromes der positiven Ionen gegen diejenige des Elektronenstromes verschwindet, ist die Größe des Stromes negativer Ionen — wegen ihrer sehr kleinen Geschwindigkeit —

gegen den Elektronenstrom verschwindend klein. Mit anderen Worten: Die Sondenmessung gibt nicht die Möglichkeit, die Konzentration negativer Ionen zu messen, sondern sie erfaßt nur die Elektronen. Somit ist das Minimum einerseits erklärt; andererseits dürfte es eine starke Stütze für die Annahme des Vorhandenseins negativer Ionen an besagter Stelle sein.

Der größte Wert der *Elektronentemperatur* beträgt bei der schnelleren Gruppe 9 e-Volt. Es besitzen also über 20% aller Elektronen dieser Gruppe eine Geschwindigkeit, die größer ist als 13,5 Volt, die Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms, und über 30% können z. B. die Linie H_α anregen. Zur Anregung des Vielliniensspektrums bleiben immer noch über 10% übrig[1]). Man erkennt also, daß sich der gemessene Wert gut in die Theorie einpaßt, besonders wenn man annimmt, daß 9 Volt an der unteren Fehlergrenze und der richtige Wert also mehr in der Nähe von 10 Volt liegt.

Das Maximum der Kurve für die langsame Gruppe liegt bei 5 Volt. Bei dieser Geschwindigkeit können fast 25% der Elektronen dieser Gruppe den Ausgangsterm des Quecksilbertripletts anregen. In welcher Weise sich die Anregung der einzelnen Linien auf die beiden Elektronengruppen verteilt, läßt sich im einzelnen natürlich nicht sagen. Es soll hier auch nur gezeigt werden, daß die gemessenen Größen durchaus wahrscheinlich sind.

Ermittelt man aus der oben angegebenen Formel:

$$n^- = 4{,}03 \cdot 10^{13} \cdot j^-/\sqrt{T}$$

die maximale *Elektronenkonzentration* (bei Punkt „6"), so findet man $n^- = 6{,}8 \cdot 10^9$. Größenordnungsmäßig stimmt dieser Wert recht gut mit Angaben in der Literatur überein. Z. B. findet v. Oettingen[2]) in Stickstoff von 0,16 Tor bei einer Stromdichte von 0,27 mA/cm², daß die Elektronenkonzentration höchstens von der Größenordnung 10^9 war. Kömmnick[2]) gibt für die Säule des Quecksilberbogens bei 10^{-2} Tor und 88,5 mA/cm² die Größenordnung $10^{10} \ldots 10^{12}$ an.

Bisher beschränkten sich die theoretischen Erörterungen auf die *Rohrachse*, entsprechend den vorgenommenen Messungen. Die Frage ist nun, wie man sich die Verteilung der einzelnen Zustandsgrößen über den ganzen *Querschnitt* vorzustellen hat.

Um mit den flachen Schichten bei niedrigem Druck zu beginnen: Vor dem Schichtkopf sammelt sich wegen der geringen Elektronengeschwindigkeit eine große Anzahl von negativen Ionen an, die indessen nur einen gewissen Bruchteil der Anzahl der vorhandenen Elektronen ausmachen

[1]) Bei Angabe dieser Zahlen ist der Verlauf der Anregungsfunktion unberücksichtigt geblieben. — [2]) D. v. Oettingen, Ann. d. Phys. **19**, 513, 1934. — [3]) J. Kömmnick, ebenda **15**, 273, 1932.

wird. Ähnlich wie bei der ambipolaren Diffusion wird sich nun eine Diffusionsbewegung der beiden Trägerarten ausbilden, bei der die beweglicheren Elektronen weit schneller als die Ionen zur Rohrwand gelangen, wo sie durch die Langmuir-Zone abgebremst werden und sich an neutrale Moleküle anlagern. Es muß sich also an der Wand eine wesentlich aus negativen Ionen bestehende Raumladung ansammeln, und zwar von einer solchen Stärke, daß zwischen der Diffusionsbewegung dieser Ladung gegen die Rohrmitte zu und der entgegengesetzt gerichteten des Elektronen-Ionengemisches gerade Gleichgewicht besteht.

Bei höherem Druck wird nun wegen der kleineren freien Weglänge die Bildung negativer Ionen begünstigt. Da in der Rohrachse die Elektronen noch bei weitem vorherrschen, wird ihre Diffusion nicht wesentlich beeinflußt. An der Rohrwand jedoch wird die negative Raumladung durch verstärkte Ionenbildung immer größer, da ja die beweglichen Elektronen gegen die Ladung anzulaufen vermögen, gebremst werden und sich anlagern, wodurch wiederum die Rückdiffusion zur Rohrmitte vermindert wird. Zur Herstellung des Gleichgewichtes muß also die negative Ionenladung an der Rohrwand größer sein als bei niedrigerem Druck.

An der Rohrwand macht sich nun auch das Diffusionsgefälle in der Längsrichtung des Rohres bemerkbar, dem sich noch das Potentialgefälle überlagert. Beide Wirkungen nehmen mit der Größe der Ladung an der Wand, also auch mit dem Drucke zu. Das Potentialgefälle verschiebt den elektrischen Schwerpunkt der Ladung in Richtung zur Anode, während das Diffusionsgefälle eine Vergrößerung der Längsausdehnung der Ladung bewirkt. Beide Ursachen wirken also dahin, daß mit steigendem Druck die ursprünglich flache Äquipotentialfläche des Schichtkopfes immer mehr von der Rohrwand abgedrückt wird, während in der Rohrachse der Schichtkopf seine ursprüngliche Lage beibehält.

Der Vorgang ist ganz ähnlich dem von Güntherschulze[1]) beschriebenen Zusammendrängen der Entladung in Molekülgasen in weiten Gefäßen zu einem Schlauch und stellt einen besonderen Fall des Ionenmanteleffektes dar.

Aus diesen Annahmen über den räumlichen Aufbau der Ladungen und damit der Potentialverteilung läßt sich also die Änderung der Schichtform mit dem Druck erklären. Hiermit kommen wir zum Ausgangspunkt der Arbeit zurück, nämlich der Ermittlung des *Quergradienten* aus der Form des Schichtkopfes. Da die Analyse der verschiedenen Schichtformen nur

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **91**, 724, 1934.

relative Werte des Quergradienten liefert, sollte der Längsgradient bestimmt werden. Dies gelang innerhalb größerer Fehlergrenzen für die Rohrachse. Nun zeigt es sich aber, daß die Verteilung des Längsgradienten über den Rohrquerschnitt durchaus nicht homogen ist. Zwar ist der Spannungsabfall zwischen homologen Punkten zweier Schichten — etwa in der Rohrachse oder an der Wand — gleich, eben das Schichtpotential, jedoch kann die Art, wie dieser Spannungsabfall durchlaufen wird, durchaus verschieden sein.

Auch am Schichtkopf ändert sich der Längsgradient mit der Entfernung von der Rohrachse. Man kann also allein mit Hilfe des in Rohrmitte gemessenen Wertes den Quergradienten an beliebiger Stelle des Schichtkopfes nicht berechnen. Hierzu wäre es erforderlich, den Längsgradienten über den ganzen Querschnitt zu ermitteln, oder besser noch, eine Methode zu finden, den Quergradienten direkt zu messen.

Mit der Erkenntnis, daß der ganze Aufbau und die Struktur der Schichten sehr unhomogen ist — unhomogen vor allem auch in radialer Richtung —, dürfte im übrigen die Kenntnis des Quergradienten gerade am Schichtkopf stark an Wert verloren haben, da er allein ja für die Schichtbildung gar nicht so maßgebend ist wie es bisher vielleicht den Anschein hatte.

Eine weitere Erscheinung, die sich mit Hilfe der angegebenen Darstellung erklären läßt, ist folgende: Bei Vergrößerung der Entladungsstromstärke werden im allgemeinen die Schichten flacher. Eine Steigerung der Stromstärke bedingt eine Vergrößerung der Trägerkonzentration, zunächst in der Rohrachse. Damit ergibt sich weiter eine größere Diffusion zur Rohrwand und entsprechend eine größere negative Ionenladung. Der Zuwachs dieser Ladung ist aber begrenzt durch zwei Faktoren. Erstens kommen von der Rohrmitte her bei Stromverdoppelung doppelt so viel Elektronen, die aber nicht alle angelagert werden, da die Anlagerungswahrscheinlichkeit nicht proportional der Konzentration geht. Zweitens werden die Verluste durch Rekombination relativ größer. Die negative Ionenladung wächst also nicht proportional der Trägerkonzentration in Rohrmitte, sondern langsamer, und hiermit ergibt sich eine Verkleinerung des Ionenmanteleffektes und damit eine Verflachung des Schichtkopfes.

Bezüglich *Schichtpotential* und *Schichtlänge* führt die Theorie zu folgenden Ergebnissen: Bei der Schichtbildung wird der gleichmäßige Gradient der ungeschichteten Säule in Stufen zerlegt. Nach vorliegenden Messungen wird der gesamte Potentialanstieg über eine Schicht wesentlich auf ein enges Gebiet von etwa 0,1 cm konzentriert. Parallel mit dieser Stufenbildung des Potentials geht, wie wir gesehen haben, eine stufenweise Trägererzeugung,

die sich etwa auf das Gebiet der positiven Raumladung beschränkt, in dem die Elektronen von der Potentialstufe her die genügende Geschwindigkeit besitzen. Man wird also zunächst annehmen können, daß in der geschichteten Säule, wie in Fig. 17 schematisch dargestellt, sich einem durch die Versuchsbedingungen gegebenen mittleren Gradienten eine Stufenbildung derart überlagert, daß das Potential jedesmal gerade etwa um die Ionisierungsspannung springt und sodann konstant bleibt. Der nächste Sprung erfolgt an der Stelle, an welcher bei mittlerem Gradienten die Spannung

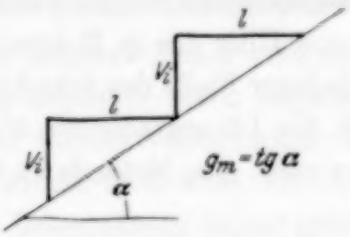


Fig. 17. Zerlegung des mittleren Gradienten in einzelne Potentialstufen.

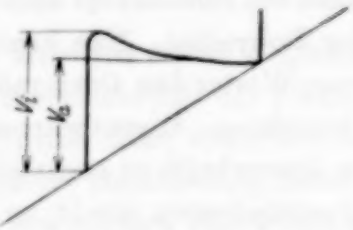


Fig. 18. Stufenbildung bei niedrigem Druck. Schichtpotential kleiner als Ionisierungsspannung, negativer Gradient.

gerade um die Ionisierungsspannung zugenommen hätte. Bedeutet g_m den mittleren Gradienten, V_i die Ionisierungsspannung und l die Schichtlänge, so ergibt sich l also zu: $l = V_i/g_m$.

Die Höhe des Potentialsprunges muß mindestens gleich der Ionisierungsspannung sein, da ja gerade und nur durch diesen Sprung in der Schicht die neuen Träger erzeugt werden.

Der Idealfall, daß das Schichtpotential gerade so groß ist wie der Potentialsprung am Schichtkopf, liegt nicht immer vor. Bei kleinem Druck z. B. wird das Schichtpotential immer kleiner. (Es ist dann etwa gleich der Anregungsspannung Va.) Hier muß man annehmen, daß der Sprung am Schichtkopf wieder gleich der Ionisierungsspannung ist, daß dann aber das Potential wieder kleiner, der Gradient also negativ wird. Dieser Fall ist in Fig. 18 skizziert. Die Ursache für die Umkehr der Richtung des Gradienten und damit für die Erniedrigung des Schichtpotentials ist wahrscheinlich eine besonders große positive Raumladung und deren Wirkung auf die langsamen Elektronen. (Bei einer größeren freien Weglänge werden die im Schichtkopf beschleunigten Elektronen ihre Geschwindigkeit auf einer längeren Strecke beibehalten können und somit eine größere positive Raumladung zurücklassen als bei kleiner freier Weglänge.)

Bei hohen Gasdrucken treten viel größere Schichtlängen und Schichtpotentiale auf als bei niedrigem und mittlerem Druck, wobei der mittlere

Gradient etwa der gleiche bleibt (Weglängengradient!). Zur Erklärung dieser Erscheinung soll das verschiedene Aussehen der Schichten herangezogen werden. Während bei niedrigem Druck hinter der Schichtkante das leuchtende Plasma den Rohrquerschnitt nahezu vollständig ausfüllt, stellen die Schichten bei hohem Druck Hohlkörper dar; sie bestehen sozusagen nur aus dem Schichtkopf, während der Rumpf dunkel ist[1]). In Fig. 19 sind zwei Schichten bei niedrigem und bei hohem Druck im Querschnitt skizziert.

Die Tatsache, daß bei hohem Druck unmittelbar hinter dem Schichtkopf das Leuchten mehr oder weniger vollständig aufhört, ist nun so zu

Fig. 19. Querschnitt durch zwei Schichten: a) niedriger Druck; b) hoher Druck.

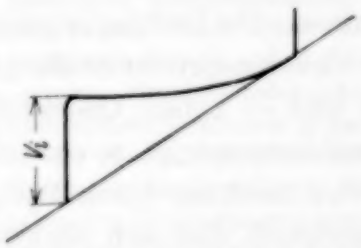


Fig. 20. Stufenbildung bei hohem Druck. Schichtpotential größer als Ionisierungsspannung.

erklären, daß die Elektronen, nachdem sie einmal angeregt oder ionisiert haben, wegen der kleinen freien Weglänge nicht wieder wie bei niedrigem Druck eine große Geschwindigkeit erlangen können, und daß sich eine vollkommene Maxwell-Verteilung entsprechend schneller einstellt, so daß sich die leuchtende Zone auf ein schmales Gebiet beschränken muß. Damit ergibt sich auch eine kleinere positive Raumladung, womit auch die starke Schwächung des Gradienten im Rumpfe der Schicht wegfällt (siehe auch oben!). Die Elektronen bewegen sich dann in einem mäßig großen Felde allmählich immer langsamer werdend weiter[2]), bis die Bedingungen für die Bildung einer größeren Raumladung durch negative Ionen wieder günstig geworden sind und die Stelle des starken Spannungsanstieges erreicht ist.

Nach diesen Erörterungen würde sich der Spannungsverlauf längs der Schichten bei hohem Druck etwa wie in Fig. 20 skizziert darstellen.

---

[1]) Es wäre von großem Interesse, festzustellen, wie dunkel der Rumpf ist; eine exakte Messung dürfte aber unmöglich sein, da das fragliche Gebiet von den leuchtenden Teilen des Kopfes umgeben ist. — [2]) Hierfür sind die von A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **31**, 1, 1925 entwickelten Gedankengänge über die Schichtbildung heranzuziehen (Stoßverluste bei vollkommen elastischem Stoß).

D. Schlußbetrachtungen.

Messungen an Schichten der positiven Säule in Wasserstoff führen zu einer Theorie des Mechanismus der Schichtung. Diese Theorie wird an verschiedenen Eigenschaften der Schichten geprüft und mit diesen in Einklang befunden. Als wesentliche Ursache für das Auftreten von Schichten wird die Erzeugung einer elektrischen Doppelschicht erkannt, für die wiederum die Bildung negativer Ionen ausschlaggebend ist.

Die Erkenntnis der Bedeutung der negativen Ionen für den Schichtmechanismus führt auch zu einer Erklärung der Schwierigkeiten, die sich im Verlaufe der experimentellen Untersuchungen eingestellt hatten, in hochgradig getrocknetem Wasserstoff überhaupt eine Schichtung zu bekommen. Die Bildung negativer Ionen ist in Wasserstoff an das Vorhandensein elektronegativer Stoffe gebunden. Ist der Wasserstoff nun an sich sehr rein und — neben Quecksilberdampf — nur durch Spuren von Wasserdampf verunreinigt, so ermöglichen die Wassermoleküle die Schichtbildung. Werden auch sie durch P_2O_5 aus dem Gas entfernt, so entfällt auch die Möglichkeit, daß sich Elektronen an Moleküle anlagern können, und die Schichten müssen allmählich immer mehr verschwimmen. Hiermit erhebt sich die interessante Frage, ob es in sehr reinem und vor allem sehr trockenem Wasserstoff tatsächlich unmöglich ist, eine geschichtete Entladung zu erzwingen.

Zum Schluß soll noch die hier entwickelte Theorie mit der von Holm (l. c.) gegebenen verglichen werden. Holm schließt aus der Schärfe des Schichtkopfes, daß dort die Elektronen vor ihrer letzten Beschleunigung eine sehr kleine kinetische Geschwindigkeit besessen haben, und daß daher unter Umständen Spannungen von 15 bis 20 Volt in einem verhältnismäßig schwachen Feld durchlaufen werden müssen. Hiervon ausgehend und über gewisse Erörterungen über das „Kleben" von Elektronen an neutralen Molekülen gelangt er zu einem Schema vom Aufbau der Raumladungen in der Schicht, wobei ähnlich wie hier sich negative und positive Ladungen abwechseln. Der Grundgedanke der Theorie — eben die Bedeutung der negativen Ionen — ist also hier wie dort der gleiche. Auf die axiale Verteilung der Ladungen geht Holm nicht ein, ebenso wie er sich über ihre Stabilität und den Gang der verschiedenen Zustandsgrößen des Plasmas durch die Schicht nicht äußert.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze bin ich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und die wertvolle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Zum Mechanismus der Hochfrequenzentladung*).

Von **H. Beck** in Jena.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1935.)

Zur Klärung des Entladungsmechanismus der Hochfrequenzentladung werden sowohl optische als auch elektrische Messungen angestellt. Es wird gezeigt, daß entgegen früherer Anschauung keine spektralen Intensitätsunterschiede gegenüber einer positiven Gleichstromsäule zu beobachten sind. Weiter ergeben Absorptionsmessungen die gleiche Anzahl angeregter Zustände für die Hochfrequenzentladung wie für die positive Gleichstromsäule. Daraus wird gefolgert, daß stufenweise Anregung zur Erklärung der niedrigen Brennspannung der Hochfrequenzentladung nicht herangezogen werden kann. Nach einer Kritik der Arbeiten von Banerji und Ganguli, die die Langmuir-Sonde auf die Hochfrequenzentladung angewandt haben, werden eigene Sondenmeßergebnisse mitgeteilt. Es lassen sich lediglich über die Elektronentemperaturen genauere Aussagen machen. Die Elektronentemperaturen in der Hochfrequenzentladung stimmen in einem größeren Druckbereich mit denen in der positiven Säule überein. Die Versuchsergebnisse berechtigen also dazu, den Entladungsmechanismus der Hochfrequenzentladung in analoger Weise wie den der positiven Säule zu erklären.

Einführung.

Zum Mechanismus der Hochfrequenzentladung (HE.) sind in der letzten Zeit eine größere Anzahl Beiträge geliefert worden. Insbesondere hat die niedrige Brennspannung der HE. mit Innen- oder Außenelektroden die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt; ist es doch möglich, wie Kirchner[1]) und Rhode[2]) gezeigt hat, bei Frequenzen von etwa 10^8 Hertz eine Entladung mit einer Spannung zu brennen, die unterhalb der niedrigsten Anregungsspannung des betreffenden Füllgases liegt. Diese Tatsache ist unvereinbar mit dem, was man bisher über die elementaren Anregungsprozesse und über die Gasentladungen ganz allgemein wußte. Unter der Annahme, die Elektronen könnten die ganze Entladungsstrecke frei durchlaufen, würde weder Anregung noch viel weniger Ionisierung des Gases möglich sein. Berücksichtigt man, daß durch das Wechselfeld die Elektronen nur Bruchteile der angelegten Spannung durchlaufen können, so wird die Sachlage noch unverständlicher. Aus elementaren Betrachtungen heraus sind auch diese

---

*) Auszug aus der Jenaer Dissertation. Vorgetragen auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Gau Sachsen-Thüringen-Schlesien) in Dresden am 12. Januar 1935.

[1]) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **77**, 287, 1925. — [2]) L. Rohde, ebenda **12**, 569, 1932.

maximal möglichen Elektronengeschwindigkeiten von Brasefield[1]), v. Hippel[2]) und Rhode (l. c.) errechnet worden. Es ergeben sich Werte, die unter 1 Volt liegen. Hiedemann[3]) hat zwar gezeigt, daß unter Umständen durch Gleichzeitigkeit von Phasenwechsel und elastischem Stoß an Gasmolekülen beträchtlich höhere Geschwindigkeiten auftreten können; die Ergiebigkeit solcher Prozesse ist aber nicht berechnet worden und wird auch kaum für ausreichend gehalten werden können. Brasefield[4]) und Matuyama[5]) haben versucht, die in der HE. auftretenden Elektronengeschwindigkeiten experimentell zu bestimmen. Ihr Verfahren war folgendes: Aus dem Intensitätsverhältnis von je zwei benachbarten Linien wurde rückwärts über die schon bekannten Anregungsfunktionen auf die Geschwindigkeit der anregenden Elektronen geschlossen. Je nach dem verwandten Gas kamen 11 bis 60 Volt heraus. Obige Methode wäre nur korrekt, wenn in der Entladung einheitliche Geschwindigkeiten auftreten würden. Da aber von vornherein damit zu rechnen ist, daß den Elektronen eine Geschwindigkeitsverteilung zukommt, so werden aus der Intensität der Linien schwerlich quantitative Schlüsse auf die mittlere Elektronengeschwindigkeit zu ziehen sein. Banerji und Ganguli[6]) haben die für Gleichstromentladungen so aufschlußreiche Langmuir-Sonde in etwas modifizierter Weise auf die HE. übertragen. Diese Arbeit wird weiter unten noch eingehende Besprechung finden. Es sei jetzt nur mitgeteilt, daß mittlere Elektronengeschwindigkeiten erhalten wurden, die zwischen 0,1 und 20 Volt streuen.

Das Material, das über die Anregungsbedingungen in der HE. vorliegt, ist also bis jetzt kaum in Übereinstimmung miteinander zu bringen und macht weitere Versuche in dieser Richtung erforderlich. Als erstes müßten natürlich die Spektren bei Hochfrequenzerregung mit denen anderer Entladungsformen verglichen werden, in denen die Entladungsbedingungen schon eher bekannt sind, z. B. Gleichstromglimmentladung oder Bogen. Gerade darüber sind schon viele Untersuchungen angestellt worden (Tolansky[7]), Okubo und Matuyama[8]) u. a.) und gerade die unter Umständen beträchtlichen spektralen Intensitätsunterschiede waren es ja, die hier und da die Vermutung aufkommen ließen, daß in der HE. ganz von anderen Entladungsformen abweichende Entladungsbedingungen herrschen müßten.

[1]) C. J. Brasefield, Phys. Rev. **37**, 82, 1931. — [2]) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **81**, 1043, 1926. — [3]) E. Hiedemann, Phys. Rev. **37**, 978, 1931. — [4]) C. J. Brasefield, ebenda **35**, 92, 1930. — [5]) E. Matuyama, Rep. Sundai **21**, 928, 1932. — [6]) D. Banerji u. R. Ganguli, Phil. Mag. **11**, 411, 1931; **13**, 495, 1932. — [7]) S. Tolansky, Proc. of Phys. Soc. London **42**, 556, 1930. — [8]) F. Okubo u. E. Matuyama, Phys. Rev. **38**, 1651, 1931.

Die meisten Spektraluntersuchungen waren aber gar nicht so gedacht, zu Aussagen über den HE.-Mechanismus zu führen. Die Hochfrequenzerregung machte es vielmehr leicht möglich, ein Gas auch bei sehr geringen Drucken anzuregen, und so wurden lediglich die Spektren bei tiefen Drucken mit denen anderer Erregungsarten verglichen; dabei wurde nicht auf die Gleichheit der Entladungsbedingungen, wie Strom, Druck usw. der zu vergleichenden Entladungen geachtet. So z. B. ist von Tolansky (l. c.) u. a. bei Hochfrequenzerregung von Quecksilberdampf eine Verstärkung der Singulettlinien gegenüber den Triplettlinien beobachtet worden, wenn mit einer Quecksilberbogenentladung verglichen wurde. Da der Druck und der Strom in der Bogenentladung viel höher als in der HE. gewesen sein wird, werden also in der HE. ohne weiteres höhere Elektronengeschwindigkeiten aufgetreten sein, und die Verstärkung der Singulettlinien in der HE. ist aus der Anregungsfunktion schon von sich aus zu erklären[1]). Daß die Singulettniveaus nach niedrigen Drucken steigende Besetzungszahlen aufweisen, geht insbesondere aus den weiter unten beschriebenen Absorptionsmessungen hervor. Tolansky hat zwar auch vermutet, daß ein Druckeffekt im Spiele sein könnte, hat aber die Möglichkeit offen gelassen, daß die Hochfrequenzerregung die Unterschiede bedingt. Auch bei den anderen Arbeiten wurde, wenn überhaupt mit einer anderen Entladungsart verglichen wurde, nie auf Gleichheit der Versuchsparameter — besonders Druck — geachtet. Es war daher zunächst die Aufgabe, das Spektrum bei Hochfrequenzerregung unter genau denselben Versuchsbedingungen mit einer anderen Anregungsart zu vergleichen. Im zweiten Teil der Arbeit wird dann eine direkte Bestimmung der Elektronengeschwindigkeiten versucht.

1. Optische Messungen.

a) Das Emissionsspektrum. Als Entladungsgas wurde Quecksilberdampf gewählt, einerseits wegen seiner guten entladungstechnischen Eigenschaften, andererseits weil frühere Arbeiten ebenfalls mit Quecksilber ausgeführt worden sind und so Vergleiche zulassen. Unter allen Gasentladungsformen ist die positive Gleichstromsäule wohl am meisten untersucht und am besten in ihren Eigenschaften erforscht worden. Aus diesem Grunde eignet sie sich sehr gut zum Vergleich mit der HE. Dazu kommt, daß schon von mancher Seite die Vermutung ausgesprochen worden ist, die HE. sei ein der Gleichstromsäule ähnliches Gebilde. Daher wurde das Spektrum der ungeschichteten positiven Säule einer Quecksilbergleichstromentladung,

[1]) W. Schaffernicht, ZS. f. Phys. **62**, 106, 1930.

welche zwischen einer Glühkathode und einer Nickelanode erzeugt wurde, mit dem Spektrum bei Hochfrequenzerregung verglichen. Das Entladungsrohr für beide Erregungsarten konnte in einem elektrischen Ofen auf die erforderliche Temperatur gebracht werden. Als Hochfrequenzgenerator diente die Telefunkenröhre 281 in gewöhnlicher Dreipunktschaltung. Normalerweise wurde bei $7 \cdot 10^7$ Hertz gearbeitet. Über einen Resonanzkreis und ein Thermokreuzamperemeter floß die Leistung den Innenelektroden des Entladungsgefäßes zu. Die Gleichspannung wurde einer Hochspannungsbatterie von 1200 Volt entnommen. Zwischen den Elektroden wurde dann das Spektrum vermittels eines Hilger-Glasspektrographen aufgenommen. Die Aufnahmen auf das ultraviolette Spektrum auszudehnen, war unnötig, da gerade im Sichtbaren eine größere Zahl von Singulett- und Triplettlinien liegen, deren verschiedenartige Anregungsfunktionen bei verschiedenartigen Anregungsbedingungen zu spektralen Intensitätsunterschieden Anlaß geben würden.

Zur vereinfachten Auswertung der Aufnahmen wurde vor jeder Belichtung mittels eines Spektralphotometers jede Entladung auf eine vorher festgelegte Helligkeit der grünen Quecksilberlinie 5461 eingestellt. Die Entladungsstromstärke betrug in beiden Fällen etwa 50 mA. Bei drei verschiedenen Drucken wurden Aufnahmeserien auf panchromatischen Ilford-Platten angefertigt, und zwar bei Temperaturen des Entladungsgefäßes von 20, 40 und 100^0 C, entsprechend einem Quecksilberdruck von 0,0013, 0,0065 und 0,279 Tor; die Platten wurden dann im Mikrophotometer von Zeiss durchgemessen.

Als Resultat dieser Spektraluntersuchung ergab sich folgendes: Bei Hochfrequenz- und Gleichstromerregung war auf keiner der Platten ein Intensitätsunterschied für entsprechende Linien feststellbar, der außerhalb der Photometriermeßgenauigkeit lag. Die kleinen Abweichungen waren zudem vollkommen unsystematisch. Damit ergibt sich als erstes, daß die von Tolansky und anderen beobachtete Singulettlinienverstärkung nicht auf einer besonderen Wirkung der Hochfrequenzanregung zurückzuführen ist, sondern daß, wie zu erwarten war, lediglich ein Druckeffekt vorlag. Zweitens wird dadurch die Auffassung, daß die HE. ein der positiven Säule ähnliches Gebilde ist, bekräftigt. Nur bei Gleichheit der Anregungsbedingungen ist doch eine vollkommene Identität der Spektren, besonders der Linien, mit sehr verschiedenen Anregungsfunktionen, wie eben der Singulett- und Triplettlinien, zu erwarten. Gilt es für sicher, daß in der positiven Säule eine Elektronengeschwindigkeitsverteilung nach Maxwell existiert, so muß sie notgedrungen auch für die HE. angenommen werden. Diese Ge-

dankengänge werden weiter unten fortgeführt und durch weitere Versuche gestützt werden.

b) Das Absorptionsspektrum. Wie steht es nun mit der maximal möglichen Elektronengeschwindigkeit, die aus einfachen stoßkinetischen Betrachtungen heraus nur ganz geringe zur Anregung unzureichende Geschwindigkeiten ergab? Man könnte sich ja vorstellen, daß die Elektronen durch elastische Stöße unter sich und mit den Gasatomen Energie solange aufspeichern, bis sie zur Anregung befähigt sind. Die Ionisierung würde dann in stufenweiser Anregung vornehmlich über metastabile Zustände hinweg vonstatten gehen. Dafür spricht, daß gerade in Gasen mit metastabilen Niveaus, wie in Quecksilber und den Edelgasen, die Brennspannung ihre niedrigsten Werte erreicht; dagegen spricht, daß die stufenweise Anregung erfahrungsgemäß erst bei höheren Entladungsstromstärken eine Rolle spielt. Bei Strömen von Bruchteilen eines mA, wie sie noch zur Aufrechterhaltung einer selbständigen Glimmentladung ausreichend sind, ist stufenweise Anregung eigentlich undenkbar. Immerhin soll auch dieser Gesichtspunkt, der schon von Kirchner, l. c., zur Erklärung des Hochfrequenzentladungsmechanismus herangezogen worden ist, experimentell geprüft werden. Wird starke stufenweise Anregung über metastabile Terme vorausgesetzt, so muß auch die Besetzungszahl der metastabilen Niveaus groß sein. Sollte also gegenüber der positiven Säule in der HE. eine vermehrte stufenweise Anregung erfolgen, so müßte das sich in einer vermehrten Besetzung der metastabilen Zustände oder, was dasselbe ist, in einer größeren Absorption der auf diesen Niveaus endenden Linien zeigen. Bei Quecksilber sind die $2\,^3P_2$- und $2\,^3P_0$-Niveaus, auf denen die grüne Linie 5461 und die violette Linie 4047 enden, metastabil. In einer Anordnung (Fig. 1), die im wesentlichen der von Masaki[1]) zu Absorptionsmessungen benutzten ähnlich ist, wurde die Absorption der erwähnten Niveaus bestimmt. Die Schwächung des Lichtes der Emissionslichtquelle E im Absorptionsrohr A wurde im Spektralphotometer SP gemessen. Bei der Wahl von E ist darauf zu achten, daß die Emissionslinienbreite dieser Lichtquelle annähernd mit der Breite der Absorptionslinien im Absorptionsrohr im untersuchten Druckbereich übereinstimmt. Für vorliegende Vergleichsmessungen ist die genaue Erfüllung dieser Forderung von geringer Wichtigkeit; es dürften vielmehr mit dem zur Anwendung gelangten Hg-Geissler-Rohr mit Heliumgrundfüllung und daher sehr schmalen Emissionslinien ausreichend genaue Resultate erzielt worden sein.

[1]) O. Masaki, ZS. f. Phys. **66**, 229, 1930.

Zur Bestimmung der Absorption wurde zunächst statt des Spektralphotometers SP eine Wechsellichtmethode, wie sie von Houtermans[1]) beschrieben wurde, gewählt. Die Schwächung des Lichtes von E wurde nach Durchgang durch ein passendes Monochromatfilter in einer Vakuumphotozelle mit angeschlossenem Wechselstromwiderstandsverstärker gemessen. Nachdem sich aber gezeigt hatte, daß infolge störender Modulationen

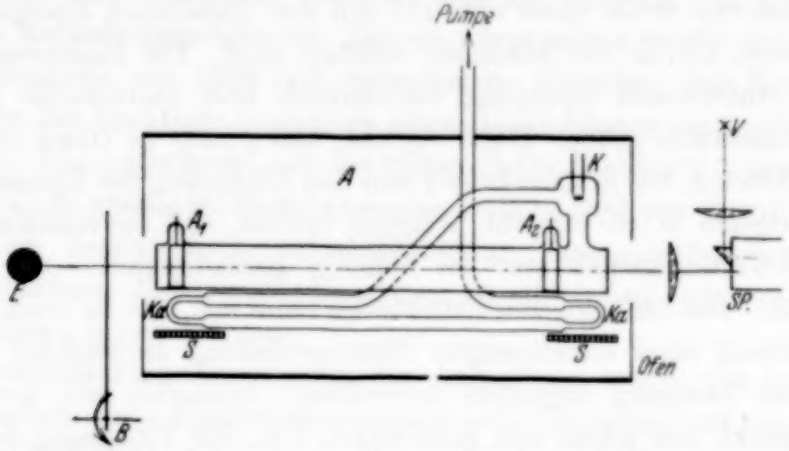


Fig. 1. Anordnung zur Messung der Absorption in der Hochfrequenzentladung. E Emissionslichtquelle, A Absorptionsrohr, SP Spektralphotometer, V Vergleichslichtquelle. Rohrlänge 35 cm. Rohrdurchmesser 3 cm.

der Absorptionslichtquelle die einfache Methode mit einer Photozelle nur beschränkt brauchbar ist, wurde zu der visuellen Meßmethode übergegangen.

Das Licht von E wurde auf den einen Spalt des Spektralphotometers SP[2]) durch eine Linse abgebildet. Die Vergleichslichtquelle V (eine Hg-Lampe nach Harries-Hippel der Firma Schott & Genossen), die auf konstantem Strom einreguliert wurde, warf ihr Licht durch eine Linse und ein Prisma in den zweiten Spalt von SP. Die Bestimmung der Absorption erfolgte in der üblichen Weise. Es wurden jeweils fünf Ablesungen gemacht und das Mittel genommen. Die Meßgenauigkeit beträgt bei ausreichender Helligkeit fast 1%, sinkt aber, wenn schwächere oder spektral ungünstiger gelegene Linien photometriert werden, auf über 5% ab.

Bei Gleichstromanregung wurde die Spannung der Elektrode A_1 und der Glühkathode K zugeführt; bei Hochfrequenzerregung den Elektroden A_1 und A_2. In beiden Fällen war zwischen A_1 und A_2 eine homogen leuchtende Säule vorhanden. Um zu verhindern, daß das im Rohr A befindliche Quecksilber in merklicher Menge durch die Abpumpleitung abdestillieren konnte,

[1]) F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **83**, 19, 1933. — [2]) Leihgabe des Phys. techn. Laboratoriums Meiningen von Heinrich Beck.

wurde diese Leitung, mit zwei langen Kapillaren *Ka* versehen, in einer großen Schleife unter dem Rohr *A* vorbeigeführt. Die Kapillaren wurden durch darunter befindliche Heizspiralen *S* auf höherer Temperatur gehalten. Daneben hatten die Spiralen die Aufgabe, die darüber befindlichen planen Endfenster von *A* von etwa ansetzendem Quecksilber zu befreien. Außer bei der Messung bei 20° wurde Rohr *A* mit einem großen elektrischen Ofen umgeben. Die Temperatur wurde an einer Stelle der Rohrwand gemessen, wo innerhalb des Rohres flüssiges Quecksilber lag.

Wie gesagt, wurde angestrebt, die Absorption in der HE. mit der in der positiven Säule zu vergleichen. Daß natürlich nur bei jeweils gleichen Drucken verglichen werden konnte, liegt auf der Hand. Daneben war noch nach einer anderen, die Entladungsparameter Strom und Spannung enthaltenden Eigenschaft zu suchen, in der dann beide Entladungen übereinstimmen mußten. Bei gleichen Strömen oder bei gleicher umgesetzter Wattleistung zu messen wäre sinnlos, denn ohne Kenntnis der an jedem Punkt der Entladung herrschenden Feldstärke kann keine Aussage über die in dem untersuchten Entladungsstück umgesetzte Leistung gemacht werden. Beide Entladungen auf gleiche Helligkeit oder auf gleiche Helligkeit einer bestimmten Linie einzustellen, ist schon viel geeigneter, zu korrekten Aussagen über die Besetzungszahlen der untersuchten Niveaus zu gelangen. Stellen wir z. B. beide Entladungsformen auf gleiche Helligkeit der grünen Hg-Linie 5461, die vom $2\,^3S_1$-Niveau ausgeht, ein, so wird damit gezeigt, daß in den beiden Entladungen das Niveau $2\,^3S_1$ in gleicher Weise besetzt ist. Die Absorption von 5461 oder einer anderen Linie des Tripletts sagt hingegen etwas über die Besetzungszahl der $2\,^3P$-Terme aus. Größere Absorption einer dieser Linien in der HE. bedeutet dann eine stärkere Anregung des betreffenden $2\,^3P$-Niveaus gegenüber einem höheren Niveau. Da zur Entscheidung der Frage, ob stufenweise Anregung vorliegt, gerade solche Aussagen angestrebt wurden, ist daher immer so verfahren worden, daß zunächst eine Entladungslichtstärke gesucht wurde, die sich bei beiden Anregungsarten über einen größeren Druckbereich aufrecht erhalten ließ; die Grenzen waren durch die Spannung und die Stromkapazität der Hochspannungsbatterie gegeben. Auf diese Helligkeit bzw. auf die Helligkeit der Linie 5461 im Photometer *SP* wurden dann vor jeder Messung beide Entladungen einreguliert.

Die so erhaltenen Absorptionswerte sind aber, wenn verschiedene Absorptionen für 5461 gemessen werden, mit einem Fehler behaftet, der sich aus der verschiedenen Selbstabsorption der Linie 5461 im Absorptionsrohr *A* ergibt. Die Entladung mit größerer Absorption gibt die Linie 5461

in zu geringer Intensität wieder. War beide Male auf gleiche Helligkeit eingestellt, so war die tatsächliche Intensität der Entladung mit größerer Absorption zu hoch gewählt worden. Bei verschiedenartiger Absorption mußte daher eine Korrektur angebracht werden, die sich nach Bestimmung des jeweiligen Absorptionskoeffizienten leicht berechnen läßt.

Die Messungen wurden auch auf die Linie 4358 und die beiden gelben Hg-Linien ausgedehnt, obwohl kein unmittelbares Interesse vorlag. In

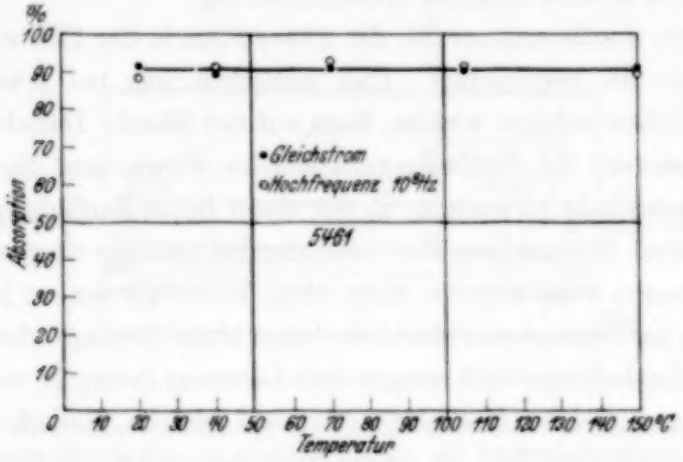


Fig. 2.

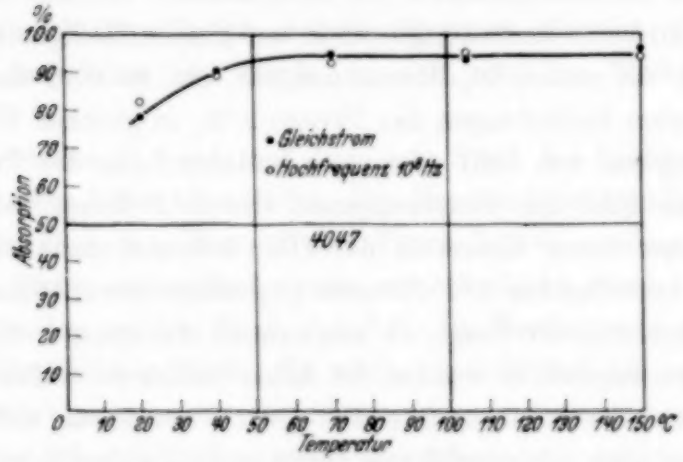


Fig. 3.

Fig. 2 bis 5 geben zunächst die ausgezogenen Kurven die Absorption in Prozenten in Abhängigkeit vom Druck für die Gleichstromsäule wieder. Stromstärke etwa 100 mA. Die Kreise sind die entsprechenden Absorptionswerte bei Hochfrequenzerregung. Der Hochfrequenzstrom betrug ebenfalls etwa 100 mA.

Aus den Kurven wird ersichtlich, daß im Bereich der Meßgenauigkeit die Absorptionen von allen betrachteten Linien bei beiden Erregungsarten

zusammenfallen. Insbesondere zeigen also die auf den metastabilen Niveaus endenden Linien 5461 und 4047 bei beiden Erregungsarten gleiche Absorption, was bedeutet, daß die Hochfrequenzentladung nicht durch eine größere Anzahl angeregter Zustände vor der positiven Säule ausgezeichnet ist. Für stufenweise Anregung sind also in der HE. die Bedingungen nicht günstiger als in der positiven Säule und eine bevorzugte stufenweise Anregung wird nicht eintreten können. Neben der gleichen Absorption für 5461 und 4047

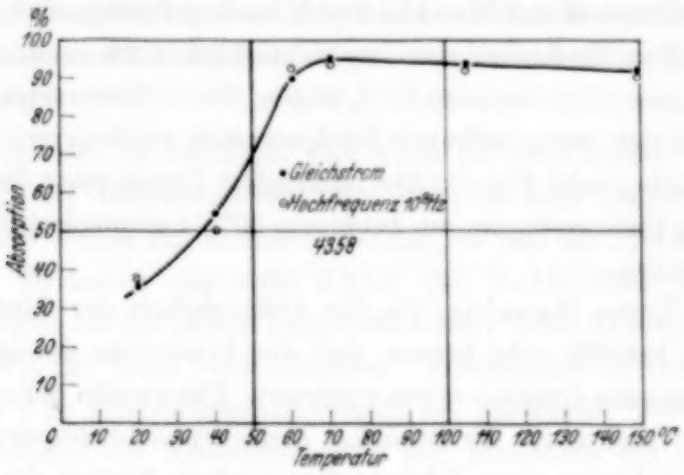


Fig. 4.

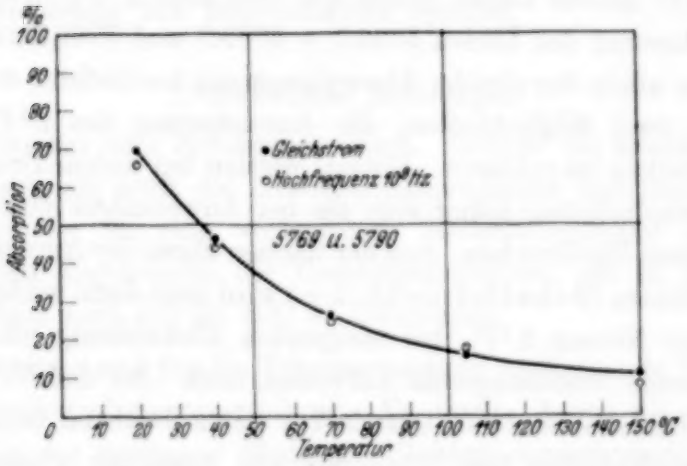


Fig. 5.

Fig. 2 bis 5. Absorption der Hg-Linien 5461, 4047, 4358 und 5769 + 5790 in Abhängigkeit von der Temperatur des Entladungsgefäßes bei Hochfrequenz- und Gleichstromerregung.

spricht auch die übereinstimmende Absorption für 4358 und für die beiden gelben Hg-Linien für weitgehende Säulenähnlichkeit der HE.

Die Absorptionswerte der Triplettlinien bei *Gleichstromerregung* lassen sich einigermaßen gut mit den Werten Masakis, l. c., vergleichen, obwohl letzterer zur Aufrechterhaltung seiner Entladung bei niedrigen Drucken

Edelgas zugesetzt hat, also nicht mit Glühkathode gearbeitet hat. Eine geringe Druckabhängigkeit der Absorption von 5461 zwischen 80 und 125° konnte im Gegensatz zu Masaki nicht beobachtet werden; die von letzterem daran geknüpften Folgerungen betreffend die Überführung des $2\,^3P_2$- in den $2\,^3P_1$-Zustand durch Stöße zweiter Art dürften daher kaum stichhaltig sein. Es wäre dann auch ein stetiger Anstieg der Absorption nach niedrigen Drucken zu erwarten gewesen.

Übereinstimmend mit Masaki wurde auch gefunden, daß bei Edelgaszusatz die gelben Hg-Linien eine nur unmerklich nach niedrigen Drucken ansteigende Absorption von etwa 10% zeigen. Ein vollkommen abweichendes Resultat ergab sich, wenn nicht mit Edelgaszusatz, sondern mit Glühkathode gearbeitet wurde (siehe Fig. 5). Bei sinkendem Druck stieg die Absorption der gelben Hg-Linie stetig an, um bei einem 20° C entsprechenden Hg-Druck 70% zu erreichen.

Aus der Kurve Masakis, die die Abhängigkeit der Absorption vom Edelgasdruck betrifft, geht hervor, daß die Absorption der gelben Linien beim Verringern des Druckes etwas zunimmt. Das gleiche gilt aber auch für die Linie 5461 und 4047. Es ist daher zunächst nicht einzusehen, warum nur die gelben Linien ohne Edelgas den starken Anstieg der Absorption aufweisen. Die gelben Linien gehen alle von dem $2\,^1P_1$-Niveau aus. Bei getrennter Messung der Linien 5790,7 + 5789,7 und 5769,6 ist dann auch für jede Linie allein der gleiche Absorptionsgang beobachtet worden.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Anreicherung des $2\,^1P_1$-Terms bei niedrigen Drucken zu erklären. Einmal werden bei tiefem Druck die Elektronengeschwindigkeiten höher sein als bei Anwesenheit von Fremdgasen oder bei höheren Hg-Drucken. Aus der flachen Form der Anregungsfunktion der Singulettlinien (Schaffernicht, l. c.) wird man dann schließen können, daß auch das Niveau $2\,^1P_1$ bei steigenden Elektronengeschwindigkeiten eine zunehmende Besetzungszahl aufweisen muß. Bei den Triplettniveaus sind die Verhältnisse anders. Gerade bei tiefen Drucken liegen die Elektronengeschwindigkeiten weit über den zur Anregung günstigsten. Das gilt besonders für den $2\,^3P_1$-Term. Zunehmende Elektronengeschwindigkeiten bewirken also keine zunehmende Beseztungszahl; im Gegenteil muß der $2\,^3P_1$-Term mit fallendem Hg- und Edelgasdruck geringer werden, wie sowohl meine als auch Masakis Versuche gezeigt haben.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit wäre die: Die Edelgasatome sowie Hg-Atome selbst besitzen, wenn auch in viel geringerem Maße als gewisse andere Gase, z. B. Wasserstoff, die Fähigkeit, angeregte Atome strahlungslos in den Grundzustand oder in andere angeregte Zustände durch Stoß zweiter

Art zu überführen. Würde ein solcher Prozeß für den $2\,^1P_1$-Term wahrscheinlicher sein als für die Tripletterme, so wäre dadurch das Ansteigen der Absorption der gelben Linien bei Abwesenheit von Edelgas erklärt. Ebenso verständlich ist dann der Abfall der Absorption bei steigendem Hg-Druck. Die Beobachtung, daß geringe Fremdgasspuren die Absorption der gelben Hg-Linien stark herabsetzen können, spricht für letztere Anschauung. Trotzdem soll doch der ersten, die den Anstieg der Absorption durch die Anregungsfunktion erklärt, aus dem Grunde der Vorzug gegeben werden, weil diese auch einigermaßen gut dem Verhalten der Triplettniveaus Rechnung trägt.

Bemerkenswert ist übrigens, daß auch bei sehr hohen Drucken und Stromdichten die Besetzungszahl des $2\,^1P_1$-Niveaus gegenüber der der Triplettniveaus wieder zuzunehmen scheint, wie das aus mehreren Arbeiten hervorgeht. So haben einerseits Küch und Retschinsky[1]) bei einem Hochdruckbogen für die gelben Linien die relativ hohe Absorption von 15% gegenüber 52% der Linie 5461 gefunden. Andererseits ist von Fabrikant und Pulver[2]) in Hochdruckentladungen bei steigender Stromdichte eine stärkere Zunahme der Absorption und der Intensität der gelben Linien gegenüber der der Triplettlinien beobachtet worden, was ebenfalls für eine größere Anreicherung der Singuletterme spricht.

2. Elektrische Messungen.

a) Allgemeines über Sondenmessungen. Sowohl die spektroskopischen Untersuchungen als auch die Absorptionsmessungen sprechen — wie wir gesehen haben — für eine weitgehende Säulenähnlichkeit der HE. Es erscheint daher angebracht, die Gesetzmäßigkeiten, die in der positiven Säule herrschen, auch auf die HE. zu übertragen.

Der wichtigste und für die Trägererzeugung maßgebende Faktor ist die Elektronengeschwindigkeitsverteilung. Es dürfte heute als sichergestellt gelten, daß in der positiven Säule die Elektronengeschwindigkeiten nach Maxwell verteilt sind, daß also den Elektronen eine bestimmte Temperatur zuzuordnen ist. Ohne zunächst nach der Herkunft obiger Verteilung zu fragen, müssen wir schon jetzt die gleiche für die HE. annehmen; außerdem müssen unter gleichen Versuchsbedingungen die Elektronentemperaturen übereinstimmen.

---

[1]) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **22**, 852, 1907. — [2]) W. A. Fabrikant u. W. L. Pulver, C. R. Leningrad **3**, 435, 1934; Phys. ZS. d. Sowjetunion **6**, 521, 1934.

Wie erwähnt, ist schon versucht worden, die Elektronentemperaturen in der HE. nach der für Gleichstromentladungen üblichen Weise mit der Langmuir-Sonde zu messen (Banerji und Ganguli, l. c.). Es soll auch Maxwell-Verteilung gefunden worden sein Die Elektronentemperaturen werden aber in der ersten Veröffentlichung mit 15 bis 20 Volt angegeben, während in der zweiten von 0,1 Volt gesprochen wird. Diese Werte stimmen weder unter sich noch mit den gewöhnlichen Säulentemperaturen von einigen Volt überein. Man wird natürlich geneigt sein, die Meßmethode für diese abweichenden Ergebnisse verantwortlich zu machen. Die gewöhnliche Langmuir-Sonde ist für Gleichstrom entwickelt worden. Sie ohne weiteres — wie es obige Verfasser getan haben — auf eine Entladung mit wechselnden Feldern zu übertragen, ist nicht angebracht[1]). Wir werden aber weiter unten sehen, daß unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln doch brauchbare Ergebnisse mit der Sonde zu erhalten sind.

Gebrauch und Wirkungsweise der kalten Langmuir-Sonde darf als bekannt vorausgesetzt werden[2]). Für gewöhnlich benutzt man als Bezugspunkt der Sondenmessungen eine der Elektroden. Wesentlich dabei ist, daß der Bezugspunkt beim Verändern der Sondenspannung ein festes Potential gegenüber seiner Umgebung besitzt. Das ist auch der Fall, wenn man eine der Elektroden verwendet; denn die durch die relativ hohen Entladungsströme gegebene Spannungsverteilung vor den Elektroden wird nur unmerklich durch die schwachen Sondenströme beeinflußt.

Wesentlich anders als in der Gleichstromentladung liegen die Verhältnisse bei der HE. Die Elektroden scheiden wegen ihres wechselnden Potentials gegenüber der Entladung als Bezugspunkt der Sondenmessung aus; erst recht natürlich, wenn Außenelektroden angewandt werden. Banerji und Ganguli (l. c.) haben deswegen eine weitere Elektrode in das Entladungsgefäß gebracht und messen zwischen dieser und der Sonde die Charakteristik. Diese „Gegensonde“ wird nur dann als Bezugspunkt richtige Werte liefern, wenn durch die Sondenströme das Raumpotential am Ort der Gegensonde nicht verändert wird; das ist nur dann der Fall, wenn das Produkt aus Sondenoberfläche und Trägerdichte für die Gegensonde viel größer ist als für die Sonde. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so wird bei steigendem Sondenstrom das an und für sich gegen die Umgebung negative Potential der Gegensonde immer mehr vergrößert. Die einem

[1]) C. J. Brasefield, l. c., hat sich auch gegen die Anwendung von Sonden in der HE. ausgesprochen, ohne allerdings Gründe anzugeben. — [2]) I. Langmuir, unter anderem ZS. f. Phys. **46**, 271, 1928.

bestimmten Sondenstrom zugehörige Spannung verlagert sich demgemäß nach positiveren Werten, d. h. die Charakteristiken flachen sich bei höheren Sondenströmen mehr als normal ab. Darum werden auch die logarithmischen Charakteristiken nur im Bereich geringer Sondenströme linear sein und vorzeitig nach der Abszissenachse abbiegen. Daraus ergibt sich weiter, daß lediglich die Elektronentemperaturen sich einigermaßen genau ermitteln lassen, nicht aber die Raumpotentiale und Elektronenkonzentrationen. Auf diesen Punkt ist in der zitierten Arbeit nicht genügend geachtet worden. Die Gegensonde ist zwar offenbar groß gewesen gegen die Sonde, dafür wurde sie aber außerhalb der Hauptentladung, also in einem Gebiet geringer Trägerdichte, angebracht. Schon aus diesem Grunde sind die Angaben über Elektronenkonzentrationen und Raumpotentiale wahrscheinlich mit großen Fehlern behaftet. Tatsächlich ist es — wie weiter unten gezeigt werden wird — auch unter den günstigsten Bedingungen nicht möglich, wirklich richtige Charakteristiken zu erhalten, und zwar auch dann nicht, wenn man alle möglichen Komplikationen durch die Hochfrequenz ausschaltet und mit Gleichstrom die Entladung erregt.

Wie wirkt sich nun das hochfrequente Wechselfeld auf die Sondenmessung aus? Zunächst wird man annehmen müssen, daß das Raumpotential stark gegen das Sondenpotential bzw. gegen den Bezugspunkt schwankt. Bei sehr hohen Frequenzen sind aber wegen der kleinen Strecken, die die Elektronen in einem Phasenwechsel durchlaufen können, die Ladungsverschiebungen an den Elektroden an und für sich nicht groß. Den Ionen ihrerseits werden wegen ihrer Trägheit vom Wechselfeld primär keine Impulse erteilt. Für die Raumpotentialschwankungen am Ort der Sonde kommen daher nur die jeweiligen Ladungen der Elektroden in Frage. Inwieweit diese Ladungen noch durch Raumladungen abgeschirmt sind, läßt sich vorläufig nicht übersehen. Es wäre durchaus möglich, daß bei Frequenzen von 10^8 Hertz die Raumpotentialschwankungen zwischen den Elektroden vernachlässigbar klein sind. Sind Schwankungen vorhanden, so bedeutet das, daß die Sondenspannung gegenüber dem Raumpotential um einen gewissen Betrag wechselt. Bei Aufnahme der Sondencharakteristik entsprechen die Ströme den jeweiligen mittleren Sondenspannungen. Sind die Potentialschwankungen nicht zu groß, so können wahrscheinlich noch ganz brauchbare Charakteristiken gemessen werden, vorausgesetzt, daß keine weiteren Fehler durch Aufladeströme gemacht werden. Das letztere ist vermutlich dann hinreichend erfüllt, wenn die Kapazität des Sondenkreises klein ist gegenüber dem Hochfrequenzkreis, oder umgekehrt. Entweder wird man also die Sonden vermittelst Hochfrequenzdrosseln von dem

Meßkreis abschließen und die Hochfrequenzseite erden, oder umgekehrt den Sondenkreis erden und für geringe Kapazität des Hochfrequenzkreises gegen Erde sorgen. Auf jeden Fall wird man aber immer den Sondenkreis durch Drosseln von Sonde und Gegensonde absperren, um induktive Beeinflussungen auszuschalten; das ist als unbedingt nötig erkannt worden. Die Erdung würde dann direkt an der Gegensonde angebracht werden.

Keine dieser Möglichkeiten bei Sondenmessungen in der HE. ist in den Arbeiten von Banerji und Ganguli diskutiert worden. Schon bei den relativ geringen von ihnen verwandten Frequenzen von etwa 10^6 Hertz dürften daher große Fehler entstanden sein, zumal keine Drosseln verwendet wurden. Außerdem sind aber noch andere schwerwiegende Fehler gemacht worden. Das Sondenstromanzeigeinstrument findet sich erstens in der Erdleitung ihres Schaltungsschemas eingezeichnet. Zweitens ist angegeben worden, daß die Sondenspannung in Schritten von 20 zu 20 Volt verändert worden ist; wie auf diese Weise überhaupt eine Sondencharakteristik aufgenommen werden konnte, ist rätselhaft. Auf die sich widersprechenden Meßergebnisse ist von den Verfassern nicht hingewiesen worden. Man wird daher gut tun, den Resultaten dieser Arbeiten wenig Wert beizulegen.

b) Eigene Sondenmessungen[1]). Unter Beachtung obiger Fehlermöglichkeiten sind nun einige Sondenmessungen in der HE. ausgeführt worden. Es interessierte in diesem Zusammenhang vor allem, die Elektronentemperatur in der HE. mit der in der positiven Gleichstromsäule zu vergleichen. Zu diesem Zwecke mußten mit der gleichen Sondenanordnung unter gleichen Entladungsbedingungen die Charakteristiken bei Gleichstrom- und Hochfrequenzanregung aufgenommen werden.

Im Entladungsrohr (Fig. 6) konnte zwischen der Elektrode A_3 und der Glühkathode K eine Gleichstromentladung unterhalten werden. Für die Hochfrequenzanregung wurden die Elektroden A_1 und A_2 benutzt. Zwischen diesen befanden sich zwei Sonden S_1 und S_2 aus Wolfram von 0,2 mm Durchmesser und 3 mm Länge; also mit $1{,}9 \cdot 10^{-2}$ cm² freier Oberfläche. Um die Sonde S_1 war die Gegensonde GS in Form eines gewellten Nickelbandes von 1,5 cm Breite herumgelegt, wie der Querschnitt in Fig. 6 zeigt. Die freie Oberfläche von GS betrug etwa 50 cm². Die freien Oberflächen von S und GS verhielten sich also wie 1 : 2600. Selbst wenn man berücksichtigt, daß im Bereich von GS die Trägerdichten wahrscheinlich

[1]) Prof. Seeliger, Dr. Steenbeck, Dr. Rompe und Dr. Kirschstein möchte ich an dieser Stelle für anregende Diskussionen über die Sondenmessung in der HE. Dank sagen.

geringer sind als bei S_1, wird das Produkt aus Oberfläche und Trägerdichte für GS viel größer sein als für S_1.

Die Charakteristiken wurden dann zwischen GS und einer der Sonden aufgenommen, wobei der Sonde über das Potentiometer P eine stetig veränderbare Spannung über die Drosseln D zugeführt wurde. Der Sondenstrom wurde durch das Galvanometer G oder das Milliamperemeter A, die Sondenspannung durch das elektrostatische Voltmeter V gemessen. Die Erdung geschah an der Gegensonde, da der Hochfrequenzkreis nur geringe Kapazität gegen Erde hatte. Das Entladungsrohr befand sich wieder in einem elektrischen Ofen und konnte vor Inbetriebnahme gut ausgeheizt werden. Um zu verhüten, daß Quecksilber durch die Abpumpleitung abdestillieren konnte, wurde diese durch eine elektrisch geheizte Kapillare Ka mit dem Entladungsgefäß verbunden. Die beiden Entladungen wurden ebenfalls wieder vor jeder Messung auf gleiche Helligkeit der grünen Quecksilberlinie 5461 vermittelst des Spektralphotometers eingestellt.

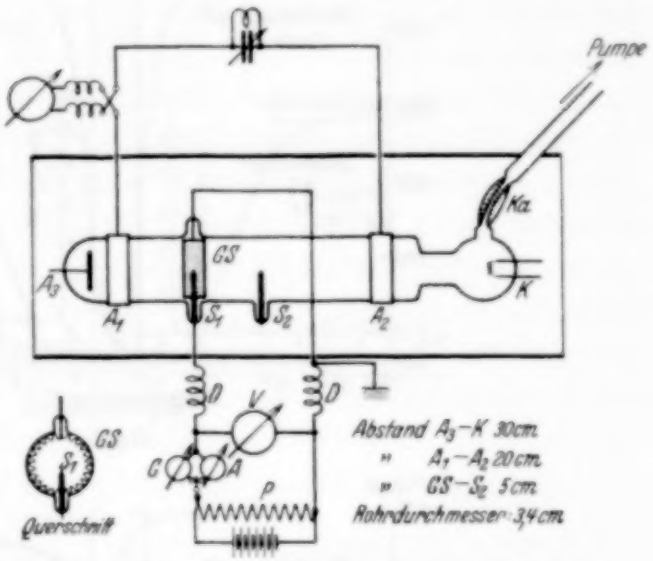


Fig. 6. Anordnung zur Sondenmessung in der Hochfrequenzentladung. A_1 und A_2 Hochfrequenzelektroden, S_1 und S_2 Sonden, GS Gegensonde, D Drosseln. Links unten: Querschnitt durch das Rohr an der Gegensonde GS.

Die Fig. 7 und 8 geben die Charakteristiken bei Hochfrequenz- und Gleichstromanregung wieder, wobei Sonde S_1 benutzt wurde; Fig. 9 und 10 das gleiche, jedoch mit Sonde S_2. Die Ofentemperatur betrug 150° C. Das entspricht einem Quecksilberdruck von 2,8 Tor. Die Entladungsstromstärke war etwa 100 mA.

Der Verlauf der Charakteristiken ist in allen Fällen sehr ähnlich. Was aber sofort auffällt, ist das geringe Verhältnis von Ionen- zu Elektronenstrom, etwa 1 : 25. Theoretisch müßte es etwa 1 : 600 betragen. Versuche haben auch gezeigt, daß bei der normalen Sondenmessung bei Gleichstromanregung, wo die Anode Gegensonde ist, dieses Verhältnis fast erreicht wird. Aus der Tatsache, daß bei Hochfrequenzerregung der gleiche Elektronen- und Ionenstrom gemessen wird wie bei Gleichstrom, muß man

schließen, daß die Gegensonde, trotz ihrer großen Oberfläche, als Bezugspunkt der Sondenmessung versagt hat. Das Potential der Gegensonde verändert sich bei wachsendem Sondenstrom stark gegen das Raumpotential. Die Gegensonde bedingt also gewissermaßen ihrerseits eine Sondencharakteristik, die sich der normalen Sondencharakteristik reziprok

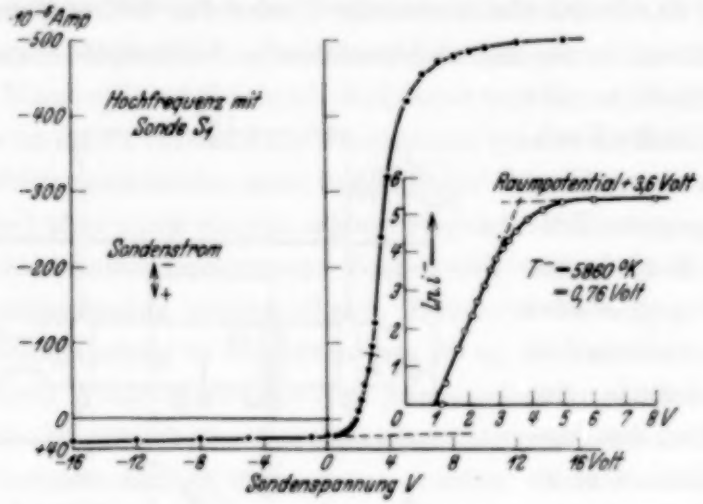


Fig. 7.

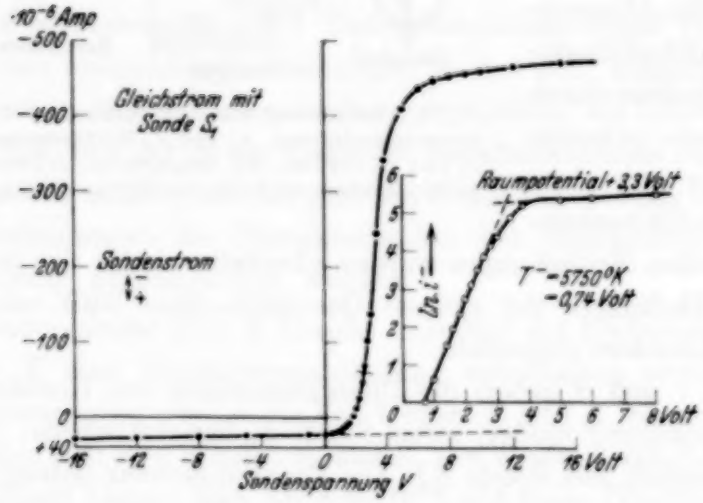


Fig. 8.

Fig. 7 und 8. Sondencharakteristiken und logarithmische Auswertungen dazu bei Hochfrequenz- und Gleichstromerregung bei Benutzung der Sonde S_1.

überlagert. Darum lassen sich auch die Charakteristiken nur im Bereich geringer Sondenströme logarithmisch auswerten, wie die Fig. 7 bis 10 rechts zeigen, und zwar meist nur bis zu einem Elektronenstrom, der dem Vierfachen des Ionenstroms entspricht. Quantitativ läßt sich daher kaum etwas über Raumpotential und Elektronenkonzentration aussagen. Unter sich sind aber wahrscheinlich die Werte doch ganz gut zu vergleichen.

Was die Elektronentemperatur betrifft, so ist eine recht gute Übereinstimmung der Werte bei Hochfrequenz- und Gleichstromanregung sowohl beim Gebrauch von Sonde S_1 wie von Sonde S_2 festzustellen. Damit ist als erstes gezeigt, daß eventuelle Raumpotentialschwankungen die Charakteristiken nicht beeinflussen. Die Charakteristik von Sonde S_1, bei

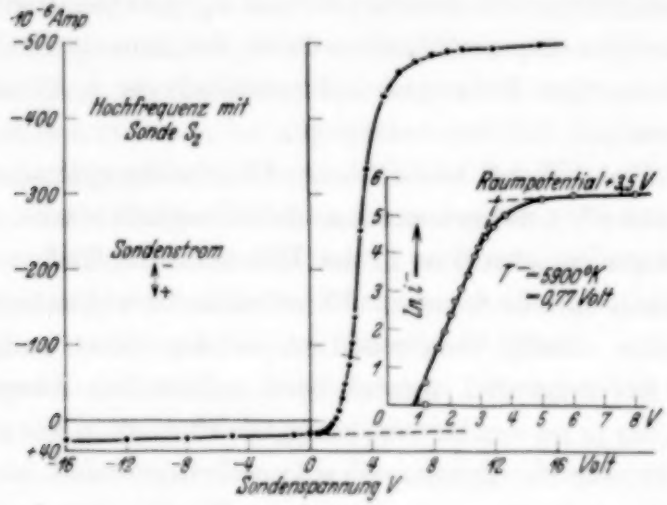


Fig. 9.

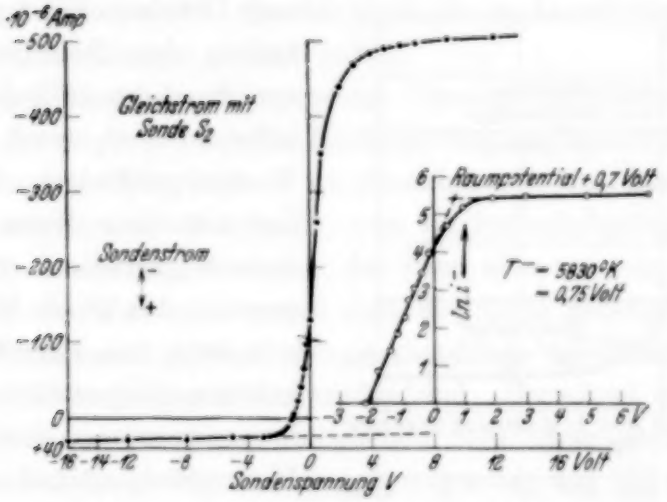


Fig. 10.

Fig. 9 und 10. Sondencharakteristiken und logarithmische Auswertungen dazu bei Benutzung der Sonde S_2.

der die Potentialschwankungen durch Messung im gleichen Entladungsquerschnitt beseitigt waren, hätte sonst anders ausfallen müssen als die von S_2. Als zweites und Wesentlichstes ergibt sich, daß bei Hochfrequenzanregung die Elektronen tatsächlich nach Maxwell verteilt sind und daß, gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, die Elektronentemperaturen mit denen in der positiven Gleichstromsäule übereinstimmten.

In den Fig. 7 bis 10 finden sich auch die Raumpotentiale eingetragen. Die Werte sind natürlich unsicher. Immerhin sieht man, daß bei Verwendung von S_1 das Potential am Ort der Gegensonde GS bei beiden Anregungsarten um den gleichen Betrag negativer ist als das Potential in der Rohrachse, d. h. daß der Quergradient in der positiven Säule mit dem in der HE. übereinstimmt. Zwischen GS und S_2 wird bei Hochfrequenz der gleiche Gradient gemessen, ein Zeichen dafür, daß kein stationärer Potentialunterschied längs der Rohrachse entsprechend einem Gleichstromlängsgradienten besteht.

Aus verschiedentlich[1]) beobachteten Gleichrichtwirkungen an HE. ist von van Dorsten[2]) gefolgert worden, daß eventuell starke, durch Raumladungen bedingte Gleichströme in der HE. stationär fließen würden. Das obige Meßergebnis spricht dagegen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß die Gleichrichteffekte durch Unsymmetrien in den betreffenden Versuchsanordnungen hervorgerufen worden sind. Natürlich könnte auch der Quergradient, der ja an und für sich einen Gleichstrom in Form eines Wandstroms darstellt, für die Effekte verantwortlich gemacht werden.

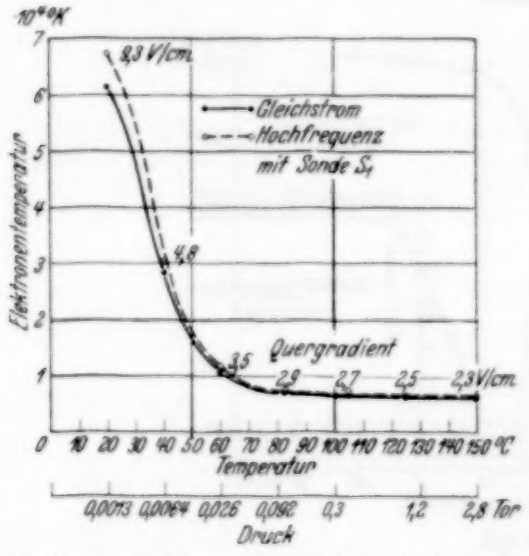


Fig. 11. Die Elektronentemperaturen in der Hochfrequenz und der Gleichstromentladung in Abhängigkeit vom Druck der Hg-Entladung.

Bei Benutzung der Sonde S_1 und Gleichstromanregung ist natürlich das Raumpotential entsprechend der größeren Kathodennähe von S_1 nach negativeren Werten gewandert. Es errechnet sich auf diese Weise ein Gleichstromlängsgradient von 0,6 Volt pro cm; das ist ein Wert, der gut mit dem von Elenbaas[3]) angegebenen übereinstimmt. Bei Relativmessungen sind also die Raumpotentialangaben offenbar ganz brauchbar.

Aus den Charakteristiken ist über die Trägerkonzentrationen nur so viel zu entnehmen, als man sagen kann, daß die Ionen- und Elektronenkonzentrationen bei Hochfrequenz- und Gleichstromanregung gleich sind. Genaue Angaben über die Elektronenkonzentrationen zu machen, ist nicht

[1]) F. Kirchner, l. c.; L. Rohde, l. c.; B. Rotzeig, ZS. f. Hochfrequenztechn. u. Elektroakustik **43**, 65, 1934. — [2]) G. van Dorsten, Nature **132**, 675, 1933. — [3]) W. Elenbaas, ZS. f. Phys. **78**, 603, 1932.

möglich; aus dem Elektronensättigungsstrom berechnet sich eine Elektronenkonzentration von 10^{10}; dieser Wert wird sicherlich zu niedrig sein.

Die Charakteristiken wurden dann noch bei verschiedenen anderen Hg-Drucken aufgenommen. Fig. 11 gibt die Abhängigkeit der Elektronentemperaturen vom Druck bzw. von der Temperatur des Entladungsgefäßes, und zwar ist die ausgezogene bei Gleichstrom, die gestrichelte bei Hochfrequenzanregung gewonnen; die aus den Raumpotentialen errechneten Quergradienten sind oberhalb der Kurvenpunkte angegeben. Die Elektronentemperaturen stimmen im allgemeinen gut mit den in der Literatur für die Hg-Säule angegebenen überein. Die in der HE. gefundenen liegen aber, besonders bei niedrigen Drucken, immer etwas über den Gleichstromwerten. Dieser Effekt dürfte wohl kaum reell sein, schon wegen der geringeren Meßgenauigkeit bei tiefen Drucken. Außerdem kann die Hochfrequenzanregung doch irgendwelche Störeffekte liefern.

Die Quergradienten steigen mit fallendem Druck auch in der HE. stark an, wie das für die positive Säule gefordert wird.

c) Diskussion der Ergebnisse. Als Resultat der Sondenmessungen steht also wiederum fest, daß vollkommene Analogie zwischen positiver Gleichstromsäule und HE. besteht, wie das auch die spektroskopischen und die Absorptionsuntersuchungen gezeigt haben.

Um an den Ausgangspunkt unserer Überlegungen zurückzukommen, müssen wir jetzt abermals nach der Herkunft der zur Ionisierung befähigten Elektronen fragen. Wie steht es da zunächst mit der positiven Säule? Man könnte annehmen, daß schnelle, vom Kathodenfallgebiet herrührende Elektronen die Ionisierung besorgen; das kann aber aus rein energetischen Gründen nicht der Fall sein, zumal man die Säule beliebig lang machen kann. Die Elektronen müssen also in der Säule selbst erzeugt werden. Dafür ist der Säulenlängsgradient maßgebend. Berechnet man die durch den Längsgradienten maximal möglichen Elektronengeschwindigkeiten, so stößt man auf die gleiche Schwierigkeit wie bei der HE. Die „Brennspannung" der Säule ist nicht ausreichend, Elektronen ionisierungsfähiger Geschwindigkeit zu erzeugen. Damit ist also das Problem der HE. auch in dieser Beziehung ganz eng verknüpft mit dem der positiven Säule.

Eine weitere Entladungsform, der sogen. Niedervoltbogen, schließt sich an. Auch er vermag mit einer unter der niedrigsten Anregungsspannung liegenden Brennspannung zu existieren.

Zur weiteren Klärung des Ionisierungsmechanismus müssen wir jetzt nach der Aufgabe, die der positiven Säule in einer Glimmentladung zukommt, fragen. Die vom Kathodenfall produzierten Elektronen müssen

zur Anode transportiert werden. Bei langen und engen Entladungsröhren werden natürlich beträchtliche Verluste namentlich durch Diffusion an die Wände entstehen. Diese Verluste zu decken, ist Aufgabe der positiven Säule. In der Säule muß daher ein trägererzeugender Mechanimsus bestehen. Primär macht er sich in dem Längs- und Quergradienten bemerkbar, sekundär in dem Entstehen einer ungeordneten Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, d. h. es treten auch Elektronen mit Geschwindigkeiten auf, die weit über der mittleren liegen. Die schnellen Elektronen sind dann für die Trägererzeugung allein verantwortlich zu machen.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, den Mechanismus zu finden, der den Gradienten mit der Elektronentemperatur verknüpft. Weder Stöße der Elektronen unter sich, noch mit Gasatomen leisten, wie Langmuir (l. c.) gezeigt hat, das Verlangte. Die Frage nach der Herkunft der Maxwell-Verteilung ist noch eines der größten Probleme der Gasentladungsphysik[1]).

Obige Überlegungen ohne weiteres auf die HE. zu übertragen, ist natürlich nicht möglich. Es fehlt doch in der HE. der die Elektronen zunächst liefernde Kathodenfall. In der Gleichstromentladung werden die Träger dauernd an die Elektroden abgeführt; darum müssen auch immer neue erzeugt werden. In der HE. hingegen müssen die Träger lediglich den Verschiebungsstrom tragen; an den Elektroden gehen sie nicht verloren. Sind also einmal genügend Träger vorhanden, so muß durch einen besonderen Mechanismus nur Sorge dafür getragen werden, daß die üblichen Wandverluste gedeckt werden. Daß dieser Mechanismus natürlich der gleiche sein wird wie in der positiven Säule, liegt auf der Hand. Da bei beiden Anregungsarten die Verluste, gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, gleich sind, so muß erstens auch der Quergradient, zweitens auch der Längsgradient notgedrungen gleich sein. Die Versuche haben ergeben, daß das für den Quergradienten zutrifft. Für den Längsgradienten gilt aber auch — wie das Townsend[2]) gezeigt hat — das gleiche. Damit sind also die Vorbedingungen dafür gegeben, daß genau wie in der Gleichstromentladung sich eine Maxwell-Verteilung der Elektronen ausbildet. Es entstehen also auf eine noch unbekannte Weise schnelle, ionisierungsfähige Elektronen.

---

[1]) Siehe D. Gabor, Phys. ZS. **34**, 38, 1933, Statistik des Säulenplasmas und I. Langmuir u. L. Tonks, Phys. Rev. **33**, 195, 1929. — [2]) J. S. Townsend, Phil. Mag. **7**, 600, 1929. Eine auf die Gleichheit des Gradienten aufbauende Theorie der Hochfrequenzentladung siehe weiter J. S. Townsend, C. R. **186**, 55, 1928.

Leider sagt die Sondencharakteristik gerade über die schnellen, anregungsfähigen Elektronen nichts Genaues aus. Das graphische Verfahren, den Elektronenstrom aus dem Sonden- und Ionenstrom zu ermitteln, ist nämlich gerade für die schnellen Elektronen ungenau. Es wäre durchaus möglich, daß die Verteilungskurve der Elektronengeschwindigkeiten für die höchsten Geschwindigkeitswerte nicht dem Maxwellschen Gesetz entsprechend besetzt ist. Das ist natürlich außerordentlich wichtig für die theoretische Behandlung des Säulenmechanismus.

Alle weiteren Erkenntnisse, die man über den Mechanismus der positiven Säule gewinnen wird, dürften sich weitgehend auf die HE. übertragen lassen, denn, wie obige Ausführungen gezeigt haben, besteht offenbar ein sehr enger Zusammenhang zwischen der HE. und der positiven Säule, ebenso wie wahrscheinlich auch der Niedervoltbogen in seinem Mechanismus sich eng an den der positiven Säule anschließt.

Für die Anregung und stetige Förderung der Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Hanle meinen herzlichsten Dank aussprechen; ebenso der Helmholz-Gesellschaft und der Firma Carl Zeiss für die gewährten Unterstützungen.

Jena, Physikalisches Institut.

Über die Kathodenperlenentladung*).

Von **H. Beck** in Jena.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. August 1935.)

Über die Kathodenperlenentladung werden weitere Versuchsergebnisse mitgeteilt. Es wurde die Strom-Spannungs-Charakteristik der Entladung aufgenommen. Für das Zustandekommen der Perlenbildung wurde eine weitere Bedingung gefunden. Ferner ist festgestellt worden, daß die Erscheinung auch in Zink- und Cadmiumdampf zu erhalten ist. Auf Grund der magnetischen Beeinflussung der Erscheinung wird ein Deutungsversuch gemacht.

Über eine neuartige Entladungsform einer Quecksilberentladung ist vor einiger Zeit berichtet worden[1]). Es handelt sich um eine Glimmentladung in Hg-Dampf von beträchtlichem Druck, deren Glimmlicht unter gewissen Entladungsbedingungen in symmetrische Perlenanordnungen aufgeteilt ist, ähnlich wie das an der Anode vieler Entladungen schon oft beobachtet worden ist. Als Bedingungen zum Zustandekommen der Erscheinung sind folgende gefunden worden:

1. Der Kathodenfall muß normal sein.
2. Die Fallraumdicke muß kleiner sein als 1 mm.
3. Das Entladungsgefäß muß dauernd durch eine Kapillare von 1 bis 2 mm innerem Durchmesser an der Pumpe liegen oder durch eine Kapillare mit einem kälteren Kondensationsraum verbunden sein.
4. Es muß flüssiges Quecksilber im Gefäß vorhanden sein.

Um Material zur Klärung der Kathodenperlenentladung zu erhalten, sind weitere Versuche angestellt worden.

Charakteristik. Zunächst wurde die Strom-Spannungs-Charakteristik einer unter den früher gefundenen Entladungsbedingungen brennenden Quecksilber-Kathodenperlenentladung gemessen. Zur Strommessung war ein Galvanometer, zur Spannungsmessung ein Braunsches Rohr und ein Einfadenelektrometer eingeschaltet. In Fig. 1 ist von niedrigen Strömen ausgehend bei A ein Ansatzpunkt der Entladung auf der Kathode vorhanden. Bei Stromsteigerung wird die Perle verwaschen und bewegt sich unruhig auf der Kathode herum, was zu Spannungsschwankungen nach höheren Werten Anlaß gibt. Am Punkt B hat der Strom die für das stabile Brennen von zwei Perlen nötige Größe erreicht — die Spannung sinkt auf die normale Charakteristik herab. Zwischen A und B ist das Gebiet der Spannungs-

*) Vorgetragen auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Gau Sachsen-Thüringen-Schlesien) in Dresden am 12. Januar 1935.

[1]) H. Beck, Phys. ZS. **35**, 338, 1934.

schwankungen schematisch durch die umrandete Fläche angedeutet, wobei zu berücksichtigen ist, daß vereinzelte Spannungsamplituden weit über dieses Gebiet hinausreichen konnten.

Es ist verständlich, daß die Spannungsschwankungen im Gebiet A—B nach höheren Werten erfolgen, denn die sich eine stabile Lage suchenden Entladungsbahnen finden zunächst durch ihre Bewegung nirgends gut vorionisierte Kanäle vor; erst bei stabiler Lage brennen sich gewissermaßen die Entladungskanäle ein und geben zum Sinken der Spannung auf die normale Charakteristik Anlaß.

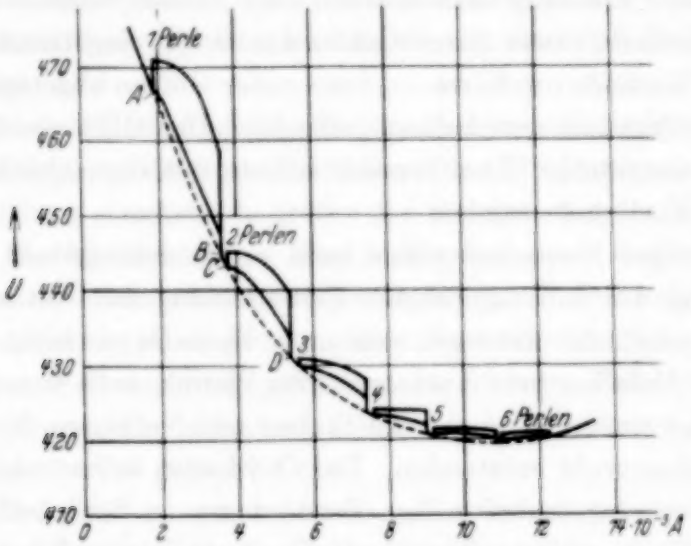


Fig. 1. Strom-Spannungs-Charakteristik der Kathodenperlenentladung. Auftretende Spannungsschwankungen sind umrandet, die normale Charakteristik ist gestrichelt eingezeichnet.

Bei weiterer Stromsteigerung folgt die Spannung ein kleines Stück der Charakteristik bis C. Die Perlen bleiben dabei ruhig stehen, vergrößern nur ihren Durchmesser, entsprechend der Stromsteigerung, ein wenig. Beim Überschreiten des dem Punkt C entsprechenden Stromwertes fangen dann von neuem die Perlen zu tanzen an; die Spannung steigt, wenn auch nicht in dem Maße wie zwischen A und B. Bei D sind dann drei Perlen stabil. Das Spiel wiederholt sich, bis die ganze Kathode mit Perlen bedeckt ist, bis die Perlen zu einem homogenen Glimmlicht zusammenlaufen.

Elektrodenbeschaffenheit. Eine neuere Beobachtung machte es nötig, zur Frage nach dem Einfluß der Elektrodenbeschaffenheit auf die Kathodenperlen weitere Untersuchungen anzustellen. Es wurde nämlich festgestellt, daß an einer Platinelektrode keine symmetrische Verteilung zu erhalten ist. Die Entladung brennt, allerdings an mehreren Stellen zugleich, auf der Kathode fest, genau ebenso wie an der mit Wasserstoff zerstäubten Nickel-

kathode, wie das früher beobachtet und damals auf Amalgambildung zurückgeführt worden war.

Um die Verhältnisse genauer zu untersuchen, wurde folgender Versuch angestellt: Die Nickelkathode konnte durch eine Wolframheizspirale an der Rückseite der Elektrode ausgeglüht werden. Zunächst wurde die Kathode mehrere Stunden ausgeglüht und dabei gut abgepumpt; wurde dann eine Entladung gezündet, so war das Teilen gut ausgeprägt. Darauf wurde in Wasserstoff zerstäubt, wieder abgepumpt, die Kathode noch eine Zeit ausgeglüht (zur Gasabgabe) und wieder eine Quecksilbergasentladung gezündet. Die Entladung brannte dann fest. Darauf wurde, ohne die Entladung zu brennen, etwas Sauerstoff in das Gefäß eingelassen, wieder geglüht — die Kathode oxydierte —, dann unter Glühen abgepumpt und von neuem eine Quecksilberentladung gezündet. Die Glimmlichtteilung war wieder voll ausgeprägt. Der Versuch konnte mit dem gleichen Resultat beliebig oft wiederholt werden.

Durch obiges Versuchsergebnis kann es als sichergestellt gelten, daß zur Erhaltung der vollausgeprägten Perlenbildung das Kathodenmaterial mit einer Oxydschicht überzogen sein muß. Diese Oxydschicht war auf den verwendeten Metallen (mit Ausnahme von Platin), auch wenn diese sorgfältig gereinigt wurden, immer beim Einbau und Verblasen der Elektroden in das Entladungsrohr entstanden. Das Oxyd sitzt so hartnäckig auf dem Metall, daß es eine mehrstündige Zerstäubung in Stickstoff überstehen kann. Eine weitere zehnstündige Zerstäubung mit Stickstoff hatte allerdings zur Folge, daß ab und zu eine der Perlen festbrannte. Bei der Zerstäubung in Wasserstoff wird das Oxyd schnell reduziert.

Wie hat man sich die Wirkung der Oxydschicht vorzustellen? Die Tatsache, daß an einer flüssigen Quecksilberkathode die Perlen zu beobachten sind, spricht dafür, daß das Oxyd eine für die Perlenbildung nötige definierte elektrische Gleichmäßigkeit der Kathodenoberfläche schafft. Reines Metall wie Platin ist im elektrischen Sinne bei weitem nicht als rein zu betrachten, einmal wegen der kristallinen Struktur, dann wegen kleiner unvermeidlicher Verunreinigungen. Sowie aber das Metall mit einer Oxydschicht überzogen ist, werden die Verhältnisse offenbar andere. Es entsteht wahrscheinlich eine vollkommen amorphe Schicht mit einheitlicher elektrischer Austrittsarbeit. Eine solche Schicht liegt natürlich auch in der Oberfläche flüssiger Metalle, wie eben der Quecksilberkathode, vor.

Die früher mitgeteilten Versuchsbedingungen zum Zustandekommen der Kathodenperlenentladung müssen, wie aus obigem Versuch hervorgeht, um die Forderung vermehrt werden, daß die Kathodenoberfläche elektrisch

rein sein muß, d. h. daß die Oberfläche an jedem Punkt gleiche Austrittsarbeit besitzen muß, was an oxydierbaren Elektroden durch eine dünne Oxydschicht erreicht wird.

Einfluß von Fremdgaszusätzen. Es war früher festgestellt worden, daß nur bei Gegenwart von destillierendem Quecksilberdampf die Kathodenperlenentladung zu beobachten ist. Diese Tatsache könnte es wahrscheinlich machen, daß nur bei größter Reinheit des Quecksilberdampfes, bewirkt durch das fortdauernde Destillieren und Abpumpen, Perlen entstehen können. Dagegen spricht aber im höchsten Maße, daß einmal nicht abgepumpt zu werden braucht, zum anderen, daß bis 10 Tor Luft, H_2, N_2, He und Ne der Entladung zugesetzt werden können, ohne daß die Perlenbildung beeinträchtigt wird

Einfluß von Elektrodengröße. Es wurde ferner neuerdings festgestellt, daß die Elektrodengröße einen Einfluß auf den Mindestdruck hat, bei dem die Perlenbildung einsetzt. Je größer der Durchmesser der Kathode, desto kleiner ist der Mindestdruck. War früher bei einer Kathode von 2 cm Durchmesser ein Mindestdruck entsprechend einer Fallraumdicke von 1 mm gefunden worden, so wurde jetzt an einer Kathode von 10 cm Durchmesser 2,5 bis 3,0 mm Fallraumdicke gefunden. Im letzteren Falle war der Durchmesser der Einzelperle bedeutend größer als beim höheren Druck an der 2 cm-Kathode — 2,0 gegen 0,5 cm.

Kathodenperlen in anderen Gasen. Für Deutungsversuche mußte es wichtig sein zu wissen, ob die Kathodenperlen allein an Quecksilber gebunden sind, oder ob auch andere Gase unter den gleichen Versuchsbedingungen den Effekt zeigen. Versuche mit He, Ne, O_2, N_2 und H_2 verliefen erwartungsgemäß negativ; ebenso die mit Natrium und Jod. Unter Zuhilfenahme eines Quarzentladungsgefäßes wurde die Untersuchung auf die dem Quecksilber ähnlichen Elemente Cadmium und Zink ausgedehnt. Sowohl Cadmium als auch Zink zeigten unter eben denselben Versuchsbedingungen wie Quecksilber die Glimmlichtteilung in derselben vollkommenen Ausbildung. Dieses Resultat spricht dagegen, daß die Masse des Elementes für die Perlenbildung ausschlaggebend ist, sonst hätte einerseits das schwere Jod ebenfalls brauchbar sein müssen, andererseits hätte das leichtere Zink nicht teilen dürfen.

Spektrum. Ein Vergleich der Spektren von einer Entladung in destillierendem Quecksilberdampf und Perlenbildung an der Kathode und einer solchen, welche von der Pumpe abgeschmolzen war, also keinen destillierenden Quecksilberdampf enthielt, ergab, daß keine Intensitätsunterschiede weder der Bogen- und Funkenlinien noch der Kontinua fest-

zustellen sind. Es ist daher nicht möglich, ein bevorzugtes Auftreten von Mehrfach- oder Molekülionen in destillierendem Quecksilberdampf für die Perlenbildung verantwortlich zu machen. Allerdings hat Beyerlein[1]) nachgewiesen, daß beim Durchströmen von Quecksilberdampf durch enge Düsen Atom- und Molekülionen und auch Mehrfachionen in beträchtlicher Menge allein durch Reibung entstehen. Es bleibt aber dahingestellt, inwieweit dieser Befund für die Perlenbildung von Wichtigkeit ist.

Magnetfeldeinfluß. Die Wirkung eines transversalen und longitudinalen Magnetfeldes auf die Kathodenperlen ist noch untersucht worden. Ein transversales, senkrecht zur Entladung stehendes Magnetfeld verschiebt lediglich die Perlen etwas gegeneinander. Ein longitudinales Feld von einigen 1000 Gauß bewirkt dagegen eine geringe Vergrößerung des Perlendurchmessers, bei gleichzeitiger Abnahme der Zahl der Perlen um eine Perle.

In der magnetischen Beeinflussung der Perlengröße ergibt sich offenbar ein Ansatzpunkt für Deutungsversuche. Zur Erklärung der Perlenbildung soll eine Art Fadenstrahlpunkt herangezogen werden. Folgende Vorstellung hätte man sich dann zu machen.

Es sei zunächst *ein* Ansatzpunkt der Entladung auf der Kathode vorhanden, den wir als Teil eines Fadenstrahles betrachten. Die Elektronen, wegen ihrer großen Beweglichkeit, werden sich ganz allgemein schneller aus dem Entladungskanal zu entfernen suchen wie die trägen Ionen. Einmal wird dadurch die positive Raumladung des Fallgebietes noch vergrößert, auf der anderen Seite wird das elektrische Feld um den Entladungskanal herum durch abdiffundierende Elektronen, die die positive Raumladung kompensieren, vermindert. Je größer der Umfang des Entladungsansatzpunktes ist, desto weniger Elektronen, relativ zur Menge der Ionen, können abdiffundieren. Die positive Raumladung innerhalb des Fleckes wird dann desto mehr durch die Elektronen kompensiert; die Feldstärke sinkt. Je kleiner also der Ansatzpunkt der Entladung ist, desto größer ist die Feldstärke, desto besser wird die Entladung geführt. Aber zu klein darf der Ansatzpunkt nicht werden, sonst wird die Zahl der die positive Raumladung bildenden Ionen auch wieder zu klein. Dadurch ist ein ganz bestimmter Umfang für die Ansatzpunkte der Entladung vorgegeben, der nur von der Gasdichte abhängt. Soll also die Entladung mit einem höheren Strom brennen als dem, der durch die normale Stromdichte des Ansatzpunktes gegeben ist, so muß die Entladung in mehrere solche Ansatzpunkte, eben in die beschriebenen Perlen sich aufteilen. Der Elektronenmantel um jeden

[1]) Fr. Beyerlein, ZS. f. Phys. **77**, 632, 1932.

Entladungskanal bewirkt eine elektrostatische Abstoßung der Perlen unter sich, was zu den symmetrischen Perlenanordnungen Anlaß gibt. Wird dann ein longitudinales magnetisches Feld an die Perlen angelegt, so werden die abdiffundierenden Elektronen längs der Kraftlinien abgeführt, sie kompensieren darum die positive Raumladung am Rande der Perlen weniger, die Perlen wachsen. Da die gleiche Spannung wie vorher zur Verfügung steht, die Stromdichte sich kaum verändert, muß die Zahl der Perlen abnehmen.

So wäre obige Erklärung der Perlenbildung recht gut mit der Wirkung eines magnetischen Feldes in Einklang gebracht. Sie ist aber insofern unzureichend, als sie gar nichts darüber aussagen kann, warum die Kathodenperlenbildung nur im Cadmium, Zink und Quecksilber und nicht in allen Gasen zu beobachten ist.

Schlußbemerkung. Die obige Fadenstrahlhypothese scheint trotz ihrer Unvollkommenheit für die Erklärung des Kathodenperlenmechanismus am brauchbarsten und für die Bestätigung der Versuchsergebnisse am geeignetsten zu sein. Es ist noch versucht worden, die Bildung der Kathodenperlen aus einer Beeinflussung von der Anode her und den dort oft entstehenden Anodenperlen zu verstehen. Diese Erklärung dürfte kaum richtig sein. Erstens sind in dem Stromgebiet, in dem Kathodenperlen entstehen, niemals Anodenperlen vorhanden, zweitens ist die Form, Lage und der Abstand der Anode, wie besonders an Entladungsröhren geringen Durchmessers gezeigt wurde, ganz unwesentlich.

Herrn Prof. Hanle möchte ich für manche Ratschläge danken, ebenso der Firma Phönix, Rudolstadt für die Überlassung von Quarzeinschmelzungen und der Firma Schott & Genossen, Jena für die Belieferung mit Duranglas.

Jena, Physikalisches Institut.

Die Verstärkung von Hg-Linien in einer Hg-H_2-Entladung bei Trocknung.

Von **H. Beck** in Jena.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1935.)

Die von Güntherschulze und Keller beschriebene Verstärkung gewisser Hg-Linien in getrocknetem Wasserstoff wird bestätigt. Durch Kontrollversuche wird nachgewiesen, daß es sich tatsächlich um einen Trocknungseffekt handelt. Die spektroskopischen Ergebnisse stimmen nicht mit denen von Schnitger überein; die Diskrepanzen werden auf dessen unzureichende Versuchsbedingungen zurückgeführt. Der Versuch, die Anregungsbedingungen durch exakten Elektronenstoß festzulegen, mißlang. Die Annahme Schnitgers, daß bei der Verstärkung metastabile Hg-Atome eine Rolle spielen, wird durch Absorptionsmessungen widerlegt. Es wird vielmehr wahrscheinlich gemacht, daß die Protonen für die Verstärkung verantwortlich sind.

Einführung. Über die Verstärkung gewisser Hg-Linien in einer Hg-H_2-Entladung bei guter Trocknung durch P_2O_5 ist von Güntherschulze und Mitarbeitern[1]) in mehreren Veröffentlichungen berichtet worden. Da die Erscheinung recht seltsam ist und ohne Zweifel einen überaus komplizierten und undurchsichtigen Vorgang darstellt, wurden schon kurz nach der ersten Veröffentlichung einige eigene Versuche angestellt, die zum Ziele hatten, Aufschluß über den Mechanismus der Verstärkung zu erhalten. Wenn auch keine Lösung des Problems gefunden wurde, so mögen doch die Versuchsergebnisse, die für weitere Arbeiten nützlich sein können, kurz mitgeteilt werden.

Was zunächst die von Güntherschulze eingeführte Bezeichnung „bunter Wasserstoff" für Entladungen in getrockneten Hg-H_2-Gemischen anbetrifft, so wird sie schon der Kürze halber für ganz passend gehalten und daher im folgenden beibehalten.

Es ist übrigens interessant, daß bereits 1887 Warburg[2]) sehr genau das Hervortreten der Hg-Linien im Glimmlicht einer H_2-Entladung beschrieben hat, wenn in das Entladungsgefäß P_2O_5 gebracht wurde. Man geht daher nicht fehl, das Jahr 1887 als das eigentliche Entdeckungsjahr des „bunten Wasserstoffs" anzusehen. Es ist aber das Verdienst von

---

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **81**, 528, 1933; Naturwissensch. **21**, 235, 1933; A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **83**, 152, 1933; **84**, 402, 1933; H. Schnitger, ebenda **88**, 353, 1934. — [2]) E. Warburg, Ann. d. Phys. **31**, 577, 1887.

Güntherschulze und Mitarbeitern, auf die abnorme Verstärkung erneut hingewiesen und die Verhältnisse experimentell einigermaßen geklärt zu haben.

Trocknung oder Verunreinigung? Die Frage war sehr naheliegend, ob die Verstärkung durch eine Trocknung des H_2 hervorgerufen wird, oder ob das P_2O_5 durch Gasabgabe irgendwelcher Art am Effekt beteiligt ist. Sie wurde in dem Sinne beantwortet, daß eine Trocknung tatsächlich vorliegt, denn es war nicht nur möglich, unter saubersten Entladungsbedingungen — Ausheizen des Entladungsgefäßes und Zugabe von sauberstem P_2O_5 unter Vakuum — „bunten Wasserstoff" (b. W.) zu erhalten, sondern es genügte, auch mit flüssiger Luft Teile des Entladungsgefäßes zu kuhlen und die Feuchtigkeitsreste auszufrieren. Voraussetzung war aber dabei, daß der Wasserstoff durch ein Palladiumröhrchen in die Vakuumapparatur eingelassen wurde, also von sich aus schon sehr trocken war. Unter wirklich sauberen Bedingungen — Ausheizen des Entladungsrohres — kann man nach mehrmaligem Spülen mit H_2 auch ohne Kühlung die Verstärkung, vor allem kurz nach dem Einschalten, beobachten. In dem Maße, wie sich die Entladung durch Sauerstoffbefreiung aus den Wänden selber verunreinigt, geht die farbenprächtige b. W.-Entladung wieder in die gewöhnliche, fad rosa farbige, zurück.

Das Spektrum. Zur Untersuchung des sichtbaren und ultravioletten Spektrums wurden zwei kugelförmige, mit aufgeschmolzenen Quarzfenstern versehene Entladungsröhren hintereinandergeschaltet — wobei nur das eine Gefäß mit P_2O_5 versehen war — und Aufnahmen des negativen Glimmlichtes mit einem Zeiss-Quarzspektrographen gewonnen und photometrisch ausgewertet. In dem getrockneten Wasserstoff wurden als verstärkt alle von Triplettniveaus ausgehenden Serienlinien gefunden, mit abnehmendem Verstärkungsgrad bei zunehmender Laufzahl. Verstärkt wird auch die Interkombinationslinie 4077 und die Resonanzlinie 2537. Der Verstärkungsgrad hängt wesentlich von dem Wassergehalt der H_2-Entladung ab, mit der die b. W.-Entladung verglichen wird. Kommt elektrolytisch entwickelter Wasserstoff nur mit Schwefelsäuretrocknung zur Anwendung, so erwiesen sich in der b. W.-Entladung alle Hg-Linien verstärkt, am wenigsten allerdings die von den Singulettniveaus ausgehenden Linien mit Ausnahme der Interkombinationslinie 4077.

Daß die Resonanzlinie in b. W. wesentlich verstärkt wird, steht im Widerspruch zu dem Befund von Schnitger (l. c.), der ebenfalls das ultraviolette Spektrum untersucht hat. Diese Diskrepanz wird aus der Un-

definiertheit der Versuchsbedingungen Schnitgers resultieren. Während hier von beiden Gefäßen bei gleichem Strom und bei gleichem H_2-Druck (etwa 1 Tor) die Spektrogramme gewonnen und miteinander verglichen wurden, hat Schnitger, der mit einer Glühkathode arbeitete, einmal bei reiner Hg-Entladung von Zimmertemperaturdruck und einmal bei Zugabe von 0,1 Tor H_2 photographiert und die Spektren quantitativ miteinander verglichen. Bei 0,002 Tor werden die anregenden Elektronen zwar noch eine der durchlaufenen Spannung annähernd entsprechende Geschwindigkeit besitzen, aber bei 0,1 Tor Wasserstoffzugabe und noch dazu bei den relativ hohen verwandten Strömen wird die Geschwindigkeit immer mehr zu einer Geschwindigkeitsverteilung verschmiert[1]). Die Anregungsverhältnisse sind also in den beiden von Schnitger verglichenen Entladungen ganz verschiedene, und daher ist ein quantitativer Vergleich unzulässig.

In allen Spektralaufnahmen der nassen und trockenen H_2-Entladung war in der Glimmhaut und sehr scharf begrenzt im Glimmsaum ein ausgedehntes Kontinuum von 4300 bis etwa 2000 Å zu sehen. Es handelt sich zweifellos um das H_2-Kontinuum, welches zwischen 12 und 13 Volt eine sehr scharfe Anregungsfunktion besitzt. In der Literatur ist verschiedentlich behauptet worden[2]), daß dieses Kontinuum in den kathodischen Entladungsteilen fehlen soll. Durch die Trocknung wird es nicht beeinflußt, ebensowenig wie es durch Ausfrieren jeglichen Quecksilbers aus dem Entladungsgefäß irgendwie in seiner Intensität geändert wird. Mit der Bildung des b. W. wird daher das H_2-Kontinuum kaum in Zusammenhang zu bringen sein.

Elektronenstoßversuche. Zur genauen Festlegung der Anregungsbedingungen des b. W. mußte es das Bestreben sein, mit Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit anzuregen und im feldfreien Raum zu beobachten, also mit Elektronenstoßapparaturen zu arbeiten, wie sie etwa von Hanle[3]) zur Messung der optischen Anregungsfunktionen benutzt wurden.

Zunächst wollte es bei keiner Beschleunigungsspannung der Doppelgitteranordnung gelingen, eine Helligkeitszunahme der Hg-Linien bei Gegenwart von P_2O_5 zu erhalten. Güntherschulze und Betz (l. c.) hatten schon mit einer Glühkathode und gegenübergestellter Anode, also einer höchst vereinfachten und wenig exakten Elektronenstoßapparatur, bei

---

[1]) Siehe auch I. Langmuir, ZS. f. Phys. **46**, 271, 1928. — [2]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 264, 1917; E. Lau, Naturwissensch. **14**, 982, 1926; R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921. — [3]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.

über 20 Volt Beschleunigungsspannung eine Verstärkung der Hg-Linien in getrocknetem Wasserstoff bekommen. Nun sind ja notgedrungen beim Elektronenstoßaufbau viele Wände und Bleche vorhanden und der Beobachtungsraum von geringer Ausdehnung. Man könnte ja denken, daß dies störend auf die Anregung des b. W. wirkt, wenn vor allem, wie dies Schnitger annimmt, metastabile Zustände mitwirken, die durch die Wände zerstört werden. Da aber b. W. auch in engen Röhren von 1 cm Durchmesser in der Glimmentladung gut anzuregen ist, ist eine störende Wandwirkung zumindest zweifelhaft.

Als die Versuche mit dem Elektronenstoß schon abgebrochen werden sollten, wurde noch eine merkwürdige Erscheinung beobachtet. Zufällig war einmal das kathodennahe Beschleunigungsgitter, das sonst auf einem konstanten Potential von 50 Volt gehalten wurde, ohne Spannung geblieben, worauf der Beobachtungsraum in dem blauen, dem b. W. eigentümlichen Licht erstrahlte. An das zweite Gitter waren etwa 30 Volt gelegt. Wurde das erste Gitter ganz aus dem Aufbau entfernt, so war kein b. W. anzuregen. Dagegen ging die Anregung gut vor sich, wenn das erste Gitter durch eine Glasblende ersetzt wurde, und besonders dann, wenn das Blendenloch des Glases kleiner war als das Blendenloch des zweiten Gitters. Offenbar kann nur dann b. W. durch Elektronenstoß angeregt werden, wenn verhindert wird, daß die Elektronen direkt auf die Beschleunigungsgitter aufprallen. Eventuell sind ausgelöste Sekundärelektronen schädlich, oder es spielen Raumladungserscheinungen eine Rolle. Aus dem Auftreten des b. W. im Glimmlicht einer Entladung ist gefolgert worden[1]), daß schnelle und langsame Elektronen zugleich zur Bildung von b. W. nötig sind. Dahingehende Versuche mit zwei sich kreuzenden Elektronenstrahlen veränderlicher Geschwindigkeit verliefen ebenfalls negativ.

Da mit der Elektronenstoßapparatur keine befriedigenden Ergebnisse zu erzielen waren, wurden weitere Versuche in dieser Richtung nicht angestellt.

Magnetfeldeinflüsse. Einige Ablenkungsversuche am Glimmlicht einer b. W.-Entladung verdienen noch erwähnt zu werden. Ein transversales, starkes Magnetfeld lenkte das blaue Leuchten des Glimmlichtes sehr stark nach einer Seite ab, während der rote Teil und das Leuchten des Kathodendunkelraumes nur schwach nach der entgegengesetzten Seite gebogen wurde. Damit ist offenbar gezeigt, daß das blaue Leuchten Elektronenstoßanregung zuzuschreiben ist, während das rote wahrscheinlich durch Protonenstoß

[1]) A. Güntherschulze, l. c.

hervorgerufen wird. Dies war schon von Güntherschulze und Betz (l. c.) vermutet worden.

Angeregte Zustände. In der schon mehrfach erwähnten Arbeit von Schnitger (l. c.) sind folgende Vorstellungen über die Anregung des b. W. entwickelt worden: Der Wasserstoff soll bewirken, daß die metastabilen Hg-Atome wegen der vielen Zusammenstöße schlechter auf die Wände kommen und dort zerstört werden. Außerdem soll Wasserstoff den nicht metastabilen $2\,^3P_1$-Term in den metastabilen $2\,^3P_0$-Term überführen. Die weitere Überführung des metastabilen Atoms in den Grundzustand soll nun, so meint Schnitger, nur unter Gegenwart von Wasserspuren verlaufen. In gut getrocknetem Wasserstoff sollen dagegen viele metastabile Hg-Atome erhalten bleiben, die zu stufenweiser Anregung der höheren Terme, von denen die verstärkten Linien ausgehen, Anlaß geben würden. Zunächst spricht manches für diese Anschauung, so z. B. deutet die Verstärkung der Interkombinationslinie 4077 eine stufenweise Anregung über den $2\,^3P_1$-Term an. Es sind aber dennoch schwere Bedenken, sowohl gegen die Mitwirkung stufenweiser Anregung überhaupt, als auch gegen die Annahme, es blieben im b. W. die metastabilen Atome erhalten, vorzubringen.

Was die stufenweise Anregung betrifft, so ist zu sagen, daß sie bei den kleinen Strömen von wenigen mA, bei denen schon b. W. sehr gut entsteht, sehr unwahrscheinlich ist. Andererseits wissen wir, daß in der *positiven Säule* von Entladungen, bei denen der Wasserstoff durch ein anderes Gas, etwa Helium, ersetzt ist, die Zahl der angeregten Hg-Atome in den $2\,^3P_2$- und $2\,^3P_0$-Zuständen äußerst groß ist. Außerdem sind in der positiven Säule eine große Anzahl langsamer Elektronen vorhanden, die die stufenweise Anregung sehr gut leisten könnten, und trotzdem kommen die von den $2\,^3P$-Zuständen anzuregenden Linien auch bei viel höheren Strömen nicht mit der Intensität heraus, wie im Glimmlicht einer b. W.-Entladung. Zwar ist im Glimmlicht die Elektronenkonzentration beträchtlich höher als in der positiven Säule, trotzdem müßte aber aus den dargelegten Gründen gerade in der positiven Säule der b. W.-Entladung eine Verstärkung der Hg-Linien zu beobachten sein, was nach den Versuchen von Güntherschulze (l. c.) ganz und gar nicht der Fall ist. Eine stufenweise Anregung würde also nur dann überhaupt eine Rolle spielen können, wenn die angeregten metastabilen Hg-Atome im Glimmlicht in noch größerer Zahl als in der Säule, z. B. einer He-Hg-Entladung auftreten würden. Dies muß aber gleich zweifelhaft erscheinen. Der Vorgang, daß Wasserstoff metastabile Hg-Atome mit fast 100%iger Ausbeute strahlungslos in den Grund-

zustand überführt, ist durch so viele Untersuchungen[1]) nachgewiesen worden, daß eine so fundamentale Wirkung von Wasserspuren, dergestalt, daß diese erst den Prozeß möglich machen, wohl kaum übersehen werden konnte. Zur Kontrolle wurde aber trotzdem die b. W.-Entladung auf metastabile Zustände untersucht. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie in einer der vorhergehenden Arbeiten des Verfassers[2]). Das Entladungsrohr ist in Fig. 1 angegeben. Der Wasserstoff wurde durch ein Palladiumrohr in die Vakuumapparatur eingelassen (Druck etwa 1 Tor). An der Stelle des Glimmsaums wurde durch das Absorptionsrohr hindurch die Helligkeit der diesmal waagerecht liegenden Kapillare des Emissions-Geisslerrohres spektral gemessen und wie früher die Absorption bestimmt. Wie zu erwarten, ließ sich keine Absorption der auf metastabilen Niveaus endenden Linien 5461 und 4047 beobachten.

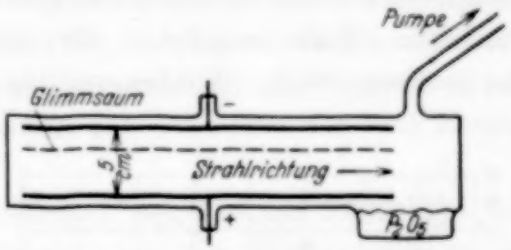


Fig. 1. Absorptionsrohr zur Untersuchung des „bunten Wasserstoffs" auf angeregte Zustände. Elektrodenlänge 30 cm Elektrodenbreite 3 cm.

In Zusammenhang mit obigen Absorptionsmessungen am Glimmlicht der b. W.-Entladung war es interessant zu wissen, wie sich die Absorption der Hg-Triplettniveaus im Glimmlicht einer *reinen* Hg-Entladung zu der schon bekannten[3]) in der positiven Säule einer solchen Entladung verhält. Mit der obigen Versuchsanordnung und einem ähnlichen Absorptionsrohr wurden die Messungen über einen größeren Druckbereich ausgedehnt. Für niedrige Drucke — unter 100° Ofentemperatur — mußte dem Rohr zur Aufrechterhaltung der Entladung Fremdgas (Helium) zugesetzt werden. Der Vergleich der Absorption von Glimmlicht und positiver Säule wurde aus früher dargelegten Gründen wieder so durchgeführt, daß beide Entladungen auf gleiche Helligkeit der grünen Hg-Linie 5461 eingestellt wurden. Photometriert wurde bei jedem Meßpunkt durch den hellsten Teil des Glimmlichtes.

Fig. 2 zeigt die erhaltenen Absorptionskurven, an denen eine früher beschriebene Korrektur angebracht ist, die sich aus der Selbstabsorption im Absorptionsrohr ergibt. Während in der Säule nur bei der Linie 4359 eine ausgeprägte Druckabhängigkeit besteht, fällt im Glimmlicht die Ab-

---

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 271, 1928; G. Cario u. J. Franck, ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923; L. A. Turner u. K. T. Compton, Phil. Mag. **48**, 360, 1924. — [2]) H. Beck, ZS. f. Phys. **97**, 355, 376, 1935. — [3]) O. Masaki, ebenda **66**, 229, 1930.

sorption auch von 5461 und 4047 nach niedrigen Drucken stark ab, so daß bei 20° C kaum noch Absorption für eine der drei Linien zu messen ist. Das bedeutet doch, daß im Glimmlicht die Besetzungszahl niedriger Triplettniveaus gegenüber höheren bei sinkendem Druck immer mehr abnimmt. Die Zahl der schnellen, vornehmlich die höheren Niveaus anregenden Elektronen muß daher im negativen Glimmlicht mit sinkendem Druck in viel stärkerem Maße zunehmen als in der positiven Säule. Würden wir den

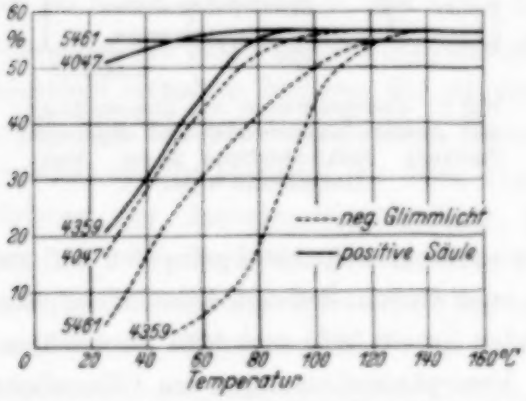


Fig. 2. Absorption des sichtbaren Hg-Tripletts im Glimmlicht und in der positiven Säule einer Hg-Entladung mit 2,5 Tor Heliumzugabe in Abhängigkeit von der Temperatur des Entladungsgefäßes

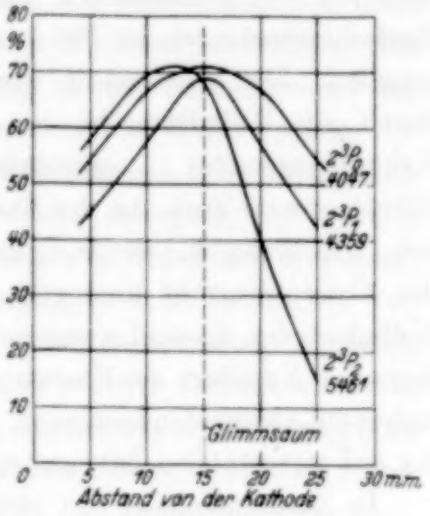


Fig. 3. Absorption des Hg-Tripletts im Glimmlicht in Abhängigkeit vom Abstand von der Kathode bei 120° C Ofentemperatur.

Elektronen im Glimmlicht eine Geschwindigkeitsverteilung, eventuell eine „Maxwellsche", zuordnen können, so könnten wir sagen, daß die Elektronentemperatur in der positiven Säule vom Druck eine andere Abhängigkeit hat, wie im Glimmlicht.

Fig. 3 gibt die Absorption für dieselben Linien an verschiedenen Stellen vor der Kathode wieder.

Die Linien zeigen zu beiden Seiten des Glimmsaumes einen symmetrischen Abfall der Absorption. Dieser Abfall ist aber für die grüne Linie bei weitem am stärksten, so daß in einigem Abstand vom Glimmsaum kaum noch Absorption für 5461 besteht. Das Maximum der Absorption für diese Linie ist auch etwas nach der Kathode zu verschoben.

Bei tieferen Drucken — es konnte ohne Heliumzusatz bis 100° C heruntergegangen werden, das Glimmlicht wanderte dabei von der Kathode weg — waren die Kurven ganz ähnlich, nur gemäß der Druckabhängigkeit der Absorption nach Fig. 2 modifiziert. Ein Einfluß des Heliumzusatzes auf die Absorption der Triplettlinien hat sich, wie in der Säule (Masaki, l. c.), auch im Glimmlicht nicht beobachten lassen.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß das Hauptgewicht der Absorption im Glimmlicht liegen würde. Daß aber der Abfall nach dem Kathodendunkelraum nicht steiler ist, als in das Glimmlicht hinein, verwundert. Die Diffusion der angeregten Zustände wird wahrscheinlich eine Rolle spielen. Außerdem werden im Verlauf des Glimmlichtes durch Stöße mit den immer zahlreicher auftretenden langsamen Elektronen die Übergänge $2\,^3P_2 \rightarrow 2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_0$ und schließlich $2\,^3P_0 \rightarrow 1\,^1S_0$ erzwungen. Dadurch wäre der geringe Abfall von 4047 und der starke Abfall von 5461 zu erklären. Die Verschiebung des Maximums der Absorption für 5461 könnte ähnliche Ursachen haben.

Durch den Befund, daß bei niedrigen Drucken im Glimmlicht der Hg-He-Entladung kaum Absorption für eine der Hg-Triplettlinien zu messen ist, wird gezeigt, daß im Glimmlicht dieser Entladung die Bedingungen für stufenweise Anregung sehr viel ungünstiger sind als in der positiven Säule, wo schon an und für sich die stufenweise Anregung bei niedrigen Strömen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Aus diesem Grunde wird die Annahme Schnitgers, durch stufenweise Anregung über metastabile Hg-Atome den b. W. zu erklären, noch viel unwahrscheinlicher.

Weitere Absorptionsmessungen haben auch gezeigt, daß die Absorption einer reinen Hg-Entladung schon durch Zugabe einer Wasserstoffmenge, die dem Hg-Partialdruck entspricht, vollständig verschwindet und daß die Vernichtung aller angeregten Zustände auch in getrocknetem H_2 eintritt.

Schlußbemerkung. Damit dürfte wohl Schnitgers Hypothese als unrichtig erwiesen sein. Die Tatsache, daß b. W. nur in den kathodischen Entladungsteilen auftritt und daß die Wasserstoff-Atomlinien auch verstärkt herauskommen, macht es vielmehr wahrscheinlich — worauf schon Güntherschulze hingewiesen hat —, daß die Protonen eine Rolle bei der Anregung spielen. Wie diese Anregung im einzelnen vor sich geht, darüber ist bis jetzt keine Aussage zu machen. Es ist aber anzunehmen, daß irgendwie die Übergänge aus dem Grundzustand nach den Triplettniveaus vermehrt werden.

Herrn Prof. Hanle danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Auch der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und der Firma Phönix, Rudolstadt, möchte ich für die gewährten Unterstützungen Dank sagen.

Jena, Physikalisches Institut.

Versuch einer kinetischen Deutung des inneren Effektes.

Von **V. Njegovan** aus Zagreb (Jugoslavien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. August 1935).

Bei der Zunahme der Rotation bzw. der Schwingung der *elastisch* gedachten Moleküle idealer Gase verkleinert sich der Radius der Moleküle, wobei Energie frei wird; die so befreite Energie wird als innerer Effekt $\int_0^C T\,dC$ erkannt. Ähnliche Überlegungen gelten für thermische Dissoziation, Ionisation, sowie für reale Gase. Im Zusammenhang damit wird auch für die sogenannte Gasentartung eine einfache und natürliche Erklärung gegeben.

Der innere Effekt wurde als ein „Erwachen" eines Teiles der inneren inaktiven Energie bezeichnet[1]). Ein Teil dieser inneren Energie wird dabei in eine andere Energieform übergeführt; der gesamte Energieinhalt des Körpers ändert sich damit nur qualitativ, nicht aber quantitativ. Der Effekt äußert sich als eine Zunahme der spezifischen Wärme.

Es fragt sich jetzt, wie ist das Entstehen des inneren Effektes zu deuten? Wir wollen zuerst bei idealen Gasen eine kinetische Deutung dieses Effektes zu geben versuchen.

Wir gehen von der Voraussetzung aus, daß die spezifische Wärme mehratomiger Gase in der nächsten Nähe und *bis zum Nullpunkt selbst* jener der einatomigen gleich ist, d. h. sie wird ausschließlich durch die translatorische Bewegung gegeben.

Bei höheren Temperaturen tritt allmählich die Rotation auf. Die kinetische Theorie der Gase setzt dabei bekanntlich immer nur „starre" Moleküle voraus. Wir wollen aber annehmen, daß die Lage der Atome in den Molekülen *elastisch* durch das Gleichgewicht zwischen der „Gravitation" und der zentrifugalen Kraft gegeben wird. Bei der *Zunahme* der spezifischen Wärme durch das Auftreten der Rotation vergrößert sich mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit die zentrifugale Kraft; um das Gleichgewicht zu erhalten, muß sie, nach den bekannten Gesetzen der Dynamik, kompensiert werden, indem sich der Radius der Rotation verkleinert. Die rotierenden Molekülbestandteile „fallen" dabei in der Richtung des „Gravitationszentrums", wodurch bestimmte Energiemengen frei werden müssen („erwachen") (siehe dritte Anm.). Mit wachsender Temperatur wird aber das

[1]) V. Njegovan, ZS. f. Phys. **94**, 377, 1935. Zur Ergänzung der zitierten Arbeit soll noch betont werden, daß die übliche Beziehung $i = \frac{S_0 - C_p^0}{2{,}3\,R}$ als eine rein mathematische Fiktion zu betrachten ist; sie wurde unter unbewiesener Voraussetzung abgeleitet, nach welcher i und S_0 reine Integrationskonstanten sein sollen. — Auf S. 380, 12. Zeile von oben ist das Wort inneren und 5. Zeile von unten das Minuszeichen vor U_0 zu streichen.

Molekül immer weniger „elastisch", bis es bei bestimmter Temperatur vollkommen „starr" wird, wobei das Gas seinen maximalen Wert für die spezifische Rotationswärme erreicht hat.

Wenn wir diese Erscheinungen im Diagramm darstellen wollen, so zeigt uns die schief schraffierte Fläche die Zunahme der Translationsenergie, die vertikal schraffierte die Zunahme der Rotationsenergie, welche beide zusammen durch den Ausdruck $C_p \mathrm{d}\, T$ gegeben werden. Die schwarze Fläche stellt die durch das „Fallen" der Molekülbestandteile im Molekül befreite Energie $T \mathrm{d}\, C_p$ dar, welche wir als den inneren Effekt erkennen.

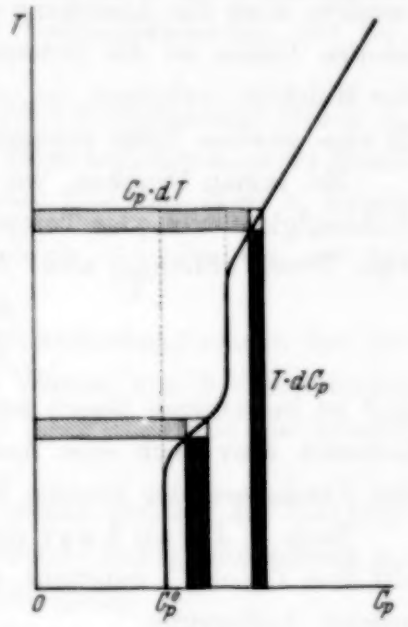


Fig. 1.

Wenn mit der weiteren Zunahme der Temperatur die Translationsenergie noch größer wird, wird sie die Moleküle so stark erschüttern, daß die Atome in ihnen auch in Schwingung geraten werden. Mit zunehmender Temperatur soll nach der Theorie die Frequenz dieser Schwingungen zunehmen, wodurch sich aber der Radius des Moleküls noch weiter verkleinern muß; die Molekülbestandteile „fallen" noch weiter in der Richtung des „Gravitationszentrums", wodurch weitere Energiemengen „erwachen". Im Diagramm zeigt uns die horizontal schraffierte Fläche die Zunahme der Schwingungsenergie und die schwarze wieder die durch das „Fallen" befreite Energie $T \mathrm{d}\, C_p$, den inneren Effekt.

Wir sehen, daß durch diese Auffassung das Volumen der Moleküle mit steigender Temperatur abnehmen muß. Da aber das van der Waalssche Kovolumen direkt proportional mit dem Molekularvolumen ist, so muß auch b mit steigender Temperatur abnehmen, was im Einklang mit der Erfahrung steht[1]).

Bei sehr hohen Temperaturen tritt noch die Dissotiation bzw. die Ionisation hinzu. Schon wegen der Zunahme der Molzahl muß der innere Effekt auch zunehmen. Der sonstige Mechanismus ist aber derzeit noch nicht klar zu erfassen.

Es ist zu bemerken, daß obige Ausführungen bei *idealen* Gasen sich eigentlich nur auf C_v beziehen, da hier bekanntlich die Beziehung $C_p - C_v = R$ gilt.

[1]) J. J. van Laar, Die Zustandsgleichung, Leipzig 1924, S. 12. Nach demselben Autor ist b auch vom Druck (Volumen) abhängig; dasselbe gilt auch für a.

Bei realen Gasen, welche der van der Waalsschen Gleichung mit *konstanten* a und b folgen, ist bekanntlich C_p, nicht aber C_v, auch vom Druck abhängig, was nicht nur auf Grund der bekannten Beziehung

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)$$

abgeleitet werden kann, sondern auch experimentell erwiesen ist. Bei der Erwärmung unter konstantem Druck muß hier nicht nur der äußere Druck (p) sondern auch die Anziehung der Moleküle (a/v^2) überwunden werden. Bei *idealen* Gasen ist die potentielle Energie der gegenseitigen Anziehungen der Moleküle verborgen, sie „erwacht" erst bei *realen* Gasen, wo die Moleküle in eine gewisse Nähe zueinander rücken.

Bei hohen Drucken, wo nicht nur b als solches, sondern auch seine Abhängigkeit von der Temperatur zur Geltung kommen, wird auch C_v vom Druck abhängig sein. Das folgt aus der Gleichung

$$\frac{\partial C_v}{\partial T} = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

und ist bei einigen Gasen auch beobachtet worden. Die Änderung von b bedeutet aber auch eine Änderung des Molekularvolumens, womit auch das Erscheinen des inneren Effektes verbunden ist.

Nach J. J. van Laar nimmt b auch mit zunehmendem Druck ab; da mit dem Druck C_v zunimmt, so steht auch diese Tatsache im Einklang mit unserer Auffassung.

Die hier aufgeworfenen Gedanken sollen natürlich nur als eine erste Skizze einer ausführlicheren Theorie des inneren Effektes aufgefaßt werden[1]).

Diese Überlegungen können wir bei der Erklärung der sogenannten Gasentartung gut verwenden. Zu diesem Zweck betrachten wir den Fall einer *Sublimation* eines kristallisierten Körpers (um den flüssigen Zustand auszuschalten).

Ein kristallisierter Körper muß offenbar auch beim absoluten Nullpunkt aus einem definierten Kristallgitter bestehen. Führen wir also bei $T = 0$ dem Kristall, welcher sich in *einem relativ großen Raume im Vakuum* befindet, eine Wärmemenge L_0 zu, so wird sie für Überwindung der Kristallkräfte verwendet, und aus einem geordneten System der Kristallelemente entsteht ein ungeordneter „Haufen" *freier* Moleküle, welche durch die Gravitation der Erde und offenbar auch durch die van der Waals-

[1]) Bei der Entwicklung des obigen Gedankenganges war mir Herr Kollege S. Mohorovičić behilflich, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Er machte mich noch darauf aufmerksam, daß sich ein Teil der inneren befreiten Energie in Strahlung umwandeln werde, worauf die klassische Thermodynamik keine Rücksicht nimmt.

schen Kräfte (a/v^2) zusammengehalten werden. Unter diesen Verhältnissen wird a offenbar einen bestimmten Wert a_0 haben.

Schon wegen der *Unregelmäßigkeit* der Anhäufung der Moleküle wird das ursprüngliche Gesamtvolumen der gegebenen kristallisierten Stoffmenge (v_f) sich dadurch ändern müssen. Die intramolekularen Kräfte in den *befreiten* Molekülen haben jetzt die Gelegenheit, unter anderen Bedingungen sich geltend zu machen als zuvor. Die Distanz der Atome in diesen freien Molekülen wird wohl eine andere sein, als in der *erzwungenen* Lage im Kristallgitter, wodurch eine weitere Volumenänderung des Gesamtvolumens zustande kommt.

Das Volumen des „Haufens", welchem jetzt ein bestimmter Druck p_0 entspricht, wollen wir mit v_0 bezeichnen[1]) und dabei annehmen, es sei gleich dem van der Waalsschen Kovolumen, welches hier den Wert b_0 haben wird. Die latente Sublimationswärme L_0 ist gleich $-\int_0^{p_0} v\,dp$, wie wir das schon früher ableiteten[2]).

Durch die Änderung der Distanz der Molekülbestandteile in den befreiten Molekülen ändert sich die spezifische Wärme von 0 (beim festen Aggregatzustande) bis C_p^m (beim Gas), wobei diese Änderung als innerer Effekt aufzufassen ist.

Dieser Haufen freier Moleküle ist eben nichts anderes als der Gaszustand bei $T = 0$, mit dem *entsprechenden* (Dampf-) Sublimationsdruck p_0. Die Moleküle zeigen noch *keine* Translationsbewegung.

Wenn wir jetzt diesem „Gas" weitere Wärme zuführen, so werden seine Moleküle zuerst zur translatorischen Bewegung angeregt. Wegen ihrer nahen gegenseitigen Anlagerung und wegen relativ noch kleiner Energiezunahme, sowie wegen der van der Waalsschen Kräfte *und* wegen der Gravitation der Erde, können anfangs die mittleren Weglängen, sowie auch die mittleren Geschwindigkeiten relativ noch sehr klein sein. Das ganze Gas wird also in der *nächsten Nähe* des absoluten Nullpunktes noch ganz starr, ähnlich einem amorphen festen Körper, erscheinen. Bei höheren Temperaturen wird sich der „starre" Haufen in einen „Nebel" auflösen, welcher wegen noch zu schwacher translatorischer Bewegung noch immer „am Boden sitzen bleiben" wird. Der Nebel wird den ganzen Raum, welcher ihm zur Verfügung steht, *nicht ausfüllen können*, weil die Translation die van der Waalsschen Anziehungskräfte (a/v^2) sowie die Gravitation der Erde noch nicht *vollkommen* überwiegen kann.

Das Volumen (die Form) und damit auch der Dampfdruck des Nebels stellt eine Resultante zwischen der gegenseitigen Wirkung der Translation

[1]) p_0 und v_0 sind hier nicht mit dem sogenannten Normaldruck und dem Normalvolumen zu verwechseln. — [2]) l. c., S. 383.

einerseits und der van der Waalsschen Kräfte mit der Gravitation der Erde andererseits dar. Erst bei höheren Temperaturen, wo die Translation überwiegt, wird das Gas den ganzen Raum ausfüllen *können*, und zwar zuerst nur langsam und bei höheren Temperaturen immer schneller; das Gas bekommt eben seine normalen Eigenschaften.

Die Temperatur, bei welcher die Translation im Gleichgewicht mit der Anziehung der Moleküle und der Gravitation der Erde steht, wollen wir als „Gleichgewichtstemperatur" T_g bezeichnen.

Aus allem obigen geht hervor, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes das Kovolumen sich stark geltend machen wird. Da wir bei $T = 0$, $v_0 = b_0$ angenommen haben, so hätte die Zustandsgleichung für $T = 0$ und für den *entsprechenden* Dampfdruck p_0 die Form

$$\left(p_0 + \frac{a_0}{b_0^2}\right)(b_0 - b_0) = R \cdot 0 = 0.$$

Für Temperaturen von 0 bis T_g hat sie die allgemeine Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T,$$

aber mit der Beschränkung, daß p und v (natürlich auch a und b) für jede Temperatur *nur einen* bestimmten Wert haben *können*. Denn sobald wir unseren Nebel unter einen höheren äußeren Druck zu bringen versuchen würden, würde er sofort die Tendenz zeigen, in den festen Zustand überzugehen. Andererseits behält der Nebel sein Volumen und damit auch seinen Dampfdruck, trotzdem ihm ein größerer Raum zur Verfügung steht. Der Dampfdruck des Nebels ist somit vom gegebenen Volumen *unabhängig*. Wenn dieser Zustand als eine „Gasentartung" betrachtet werden soll, so findet sie damit eine einfache und natürliche Erklärung.

Erst bei Temperaturen *oberhalb* der Gleichgewichtstemperatur T_g entfällt diese Beschränkung, und die obige Gleichung gilt in vollem Umfange.

Bei weiterer Temperaturzunahme verschwinden infolge der Ausdehnung des Gases die Glieder a/v^2 und b und das Gas geht in seinen idealen Zustand über. Unter höheren Drucken bleiben die Glieder natürlich auch bei höheren Temperaturen bestehen.

Im Zusammenhang damit sollten in unseren Gleichungen (20) bis (23)[1]) das v durch $(v - b)$ und p durch $(p + a/v^2)$ ersetzt werden, wobei diese Ergänzungen nur bei sehr niedrigen Temperaturen und bei hohen Drucken zur Geltung kommen. Mit anderen Worten, die so ergänzten Gleichungen gelten dann auch für reale Gase.

Zagreb (Jugoslavien), Technische Fakultät.

[1]) l. c., S. 383.

Elementare Ableitung des Gesetzes der Raumladungsströme.

Von **P. Selényi** in Budapest.

(Eingegangen am 30. August 1935.)

Es wird gezeigt, daß man die Gesetze der im Hochvakuum oder in einem dichten Gase fließenden Raumladungsströme — bis auf einen unwesentlichen Zahlenfaktor — aus elementaren Überlegungen richtig ableiten kann.

Die einfache mathematische Formel des Raumladungsgesetzes läßt vermuten, daß sich diese auch aus elementaren physikalischen Überlegungen, ohne mathematische Hilfsmittel ableiten läßt. Das ist tatsächlich der Fall. Im folgenden versuchen wir eine solche Ableitung zu geben, aus welcher unter anderem auch die allgemeine Gültigkeit des $E^{3/2}$-Gesetzes hervorgeht.

Eine ebene Kathode und eine ebene Anode von je 1 cm² Größe seien im Abstand d einander gegenübergestellt. Die beiden Elektroden bilden einen Plattenkondensator von der Kapazität

$$C = \frac{1}{4\pi d}.$$

Legt man daran — bei ungeheizter Kathode — eine Spannung E, so ist auf den beiden Elektroden eine positive bzw. negative Ladung

$$Q = EC = \frac{E}{4\pi d} \tag{1}$$

vorhanden. Wird die Kathode aufgeheizt, so sendet sie Elektronen aus, der Zwischenraum der Elektroden wird mit negativer Ladung erfüllt, und die aus der Anode austretenden Kraftlinien reichen nicht mehr bis zur Kathode, sondern endigen auf der Elektronenwolke, welche somit eine sozusagen „virtuelle" Kathode bildet. Aus der genauen Theorie wissen wir, daß diese Raumladung im wesentlichen auf die Nachbarschaft der Kathode beschränkt ist; die virtuelle Kathode sitzt auf der Kathode und die Kapazität und somit auch die elektrische Ladung bleibt fast unverändert. Jedenfalls sind wir zu der Annahme berechtigt, daß die Gesamtladung Q' der Elektronenwolke sich nur durch einen unwesentlichen Faktor von der Ladung Q unterscheidet, welche früher auf der Kathode vorhanden war. Wir schreiben also

$$Q' = aQ = a\frac{E}{4\pi d}. \tag{2}$$

Die durchfließende Stromstärke hängt davon ab, wie schnell sich diese Ladung bewegt; ist die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen $\bar{v}$, so fließt die Ladung Q' $\bar{v}/d$-mal in der Sekunde hindurch; es ist also die Stromstärke

$$J = \frac{\bar{v}}{d} Q'. \tag{3}$$

Die Endgeschwindigkeit v der Elektronen ergibt sich aus der Gleichung

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = E \cdot e \tag{4}$$

zu

$$v = \sqrt{2} \sqrt{\frac{e}{m}} E^{1/2} \tag{5}$$

und wir sind wiederum berechtigt, zu setzen

$$\bar{v} = \frac{1}{b} v = \frac{1}{b} \sqrt{2} \sqrt{\frac{e}{m}} E^{1/2}, \tag{6}$$

wo b eine noch zu bestimmende Konstante ist. Setzt man die Werte von Q' und $\bar{v}$ in die Gleichung (3) ein, so wird

$$J = \frac{a}{b} \frac{\sqrt{2}}{4\pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{E^{3/2}}{d^2}. \tag{7}$$

Wir erhalten somit — bis auf den Faktor a/b, dessen Wert aus der genauen Theorie sich zu $^4/_9$ ergibt — nicht nur die richtige Formel, sondern wir verstehen auch, wie der Exponent $^3/_2$ entsteht. Die augenblickliche Raumladung ist der Spannung proportional, die Geschwindigkeit der Elektronen der Quadratwurzel derselben, also nimmt der durchfließende Strom mit der $^3/_2$-Potenz der Spannung zu. Die allgemeine Gültigkeit des $E^{3/2}$-Gesetzes hat bekanntlich schon Langmuir[1]) aus Dimensionsbetrachtungen abgeleitet. Die hier gegebene Ableitung dürfte aber bei geringerer Strenge anschaulicher sein. Ebenso leicht erklärt sich die Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Wird dieser verdoppelt, so sinkt die Elektrodenkapazität und somit auch die Raumladung auf die Hälfte, gleichzeitig wird die Zeit, in welcher diese Ladung einmal hindurchfließt, verdoppelt, die Stromstärke wird also viermal kleiner sein, d. h. sie nimmt mit dem Elektrodenabstand quadratisch ab.

Wir wollen dieselben Überlegungen noch auf den Fall anwenden, daß positive oder negative Ionen sich in einem dichten Gase, etwa in atmosphärischer Luft, bewegen. Die Gleichungen (1), (2) und (3) bleiben un-

[1]) I. Langmuir, Phys. ZS. **15**, 351. 1914.

verändert; die Ionen bewegen sich aber diesmal mit gleichmäßiger, der Feldstärke proportionaler Geschwindigkeit, so daß wir setzen können:

$$\bar{v} = v = u \frac{E}{d}, \tag{8}$$

wo u die Ionenbeweglichkeit bezeichnet. Wir erhalten somit für diesen Fall die Formel

$$J = a \frac{u}{4\pi} \frac{E^2}{d^3}, \tag{9}$$

welche die Abhängigkeit von E und d wiederum richtig darstellt[1]).

Ujpest b. Budapest, Tungsram-Forschungslaboratorium, 15. Jan. 1935.

[1]) Vgl. H. A. Wilson, The Electrical Properties of Flames, S. 43.

Die Kathode als Strombegrenzer und Stromausschalter.

Von **A. J. Nikiforow** und **T. M. Swiridow** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1935.)

Es werden die Ergebnisse der Untersuchung einer Quecksilberkathode mit sehr kleiner Oberfläche, die durch Wolframwände begrenzt ist, mitgeteilt. Ein solcher Kathodentyp wirkt als Strombegrenzer und Stromausschalter. Zum Schluß wird der Ausschalteffekt durch die Schottky-v. Issendorfsche Gleichung und momentanen Abbruch der Elektronenemission aus dem Leuchtfleck erklärt.

Die Kathode eines Kenotrons oder, im allgemeinen Fall, jede feste Kathode einer beliebigen Elektronenröhre wirkt im glühenden Zustand als Strombegrenzer.

1. Zur Untersuchung des neuen Kathodentyps und des mit ihm verbundenen Effektes mußte die der Stromdichte der Quecksilberkathode entsprechende kleinste Kathodenoberfläche gefunden werden.

2. Eine einfache Berechnung zeigt, daß ungeheure Stromstärken bei einer Quecksilberkathode ganz geringe Kathodenoberflächen fordern.

3. Der starken Ionenkonzentration muß besonders bei Stromanstieg ein Sinken der Quecksilberoberfläche folgen, hervorgerufen durch den großen Druck, den die Ionenströme auf die letztere ausüben.

Die Verminderung der Quecksilberverdampfung und die intensive Ionen- und Elektronenrekombination bestimmen die Wirkung der Kathode als Strombegrenzer und Stromausschalter.

Die Apparatur und die Untersuchungsmethode. Die Untersuchung wurde mit einem T-förmigen Glaskolben (Fig. 1) ausgeführt.

Die eigentliche Kathode bestand aus hohlen Wolframstäbchen von 6×6 mm² Querschnitt und 10 bis 15 mm Länge bei einem Durchmesser der zylindrischen Öffnung von 2,5 mm in einem und 3,2 mm im anderen Falle.

Die Kathode stellte zwei miteinander verbundene Gefäße dar; das ermöglichte Änderungen der Kathodenoberfläche durch Heben und Senken des Quecksilberniveaus mit Hilfe einer Barometerröhre vorzunehmen.

Wurde der Quecksilberspiegel gesenkt, so verminderte sich allmählich die Kathodenoberfläche, auf welcher der Leuchtfleck spielte, bis zur Größe des inneren Durchmessers des Wolframstäbchens; weiter wurde der Quecksilberspiegel absichtlich nicht gesenkt.

Beschreibung der Erscheinungen. Eine Untersuchungsreihe mit Kathoden von 3,2 mm Durchmesser und 16 mm Länge (Fig. 2) zeigte, daß der Lichtbogenlöscheffekt beim Erreichen einer gewissen Stromstärke eintritt. Bei diesen Experimenten wurden jedesmal folgende Erscheinungen beobachtet.

Gewöhnlich füllte das Quecksilber das Kathodenwolframstäbchen vollständig aus und der Leuchtfleck in Form eines Halbkreises befand sich an der Berührungsstelle des Quecksilbers mit der zylindrischen Wand des Wolframstäbchens. Wurde die Stromstärke vergrößert, so nahm der Fleck immer mehr die Form eines Kreises an, und wenn endlich die Grenzstromstärke erreicht war, so leuchtete die ganze von den Wänden des Wolframstäbchens umgebene Quecksilberoberfläche im Augenblick sehr hell auf. Darauf senkte sich die leuchtende Quecksilberoberfläche erst langsam, dann schnell, wobei die Leuchtstärke immer mehr zunahm, bis der Lichtbogen schließlich erlosch; dann stieg das Quecksilber wieder im Wolframstäbchen mit reißender Geschwindigkeit, einige Tropfen verspritzend. Beobachtungen des Verlaufs des Spannungsabfalls in der Entladungsröhre zeigten, daß vom Beginn des Erlöschens des Lichtbogens an der Spannungsabfall im Takt mit dem Senken der Quecksilberoberfläche im Wolframstäbchen von 22 Volt bis 32 bis 35 Volt stieg, worauf der Bogen vollständig verlöschte. Um alle Umstände, die die Löschstromstärke bedingen, aufzuklären, wurden folgende Versuche vorgenommen.

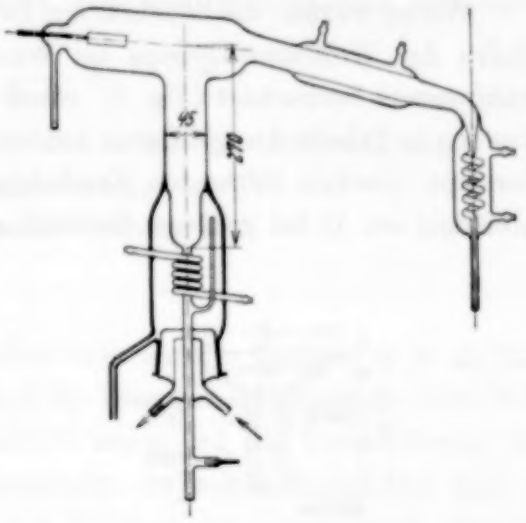


Fig. 1.

Das Wolframstäbchen wurde (Fig. 2) bis zu einer bestimmten Höhe vom Kathodenquecksilber entblößt und die Temperatur des fließenden Wassers in der Kathodenkühlspirale konstant bei 10, 16 und 62° C gehalten. Dabei zeigte sich, daß bei höherer Temperatur des Kühlwassers der Lichtbogen bei geringerer Stromstärke löscht oder aber der Löschstrom sinkt, wenn die Temperatur steigt.

Die betreffenden Zahlenwerte sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

Höhe über dem Kathodenquecksilberspiegel des entblößten Teiles des Wolframstäbchens in mm	Temperatur des Kathodenkühlwassers		
	10°	16°	62°
	Grenzwert des Löschstromes in Ampere		
1	23	14,5	11,5
2	—	12,5	8,5

Tabelle 2.

Höhe über dem Kathodenquecksilberspiegel des entblößten Teiles des Wolframstäbchens in mm	Grenzwert des Löschstromes in Ampere
1	14,5
2	12,5
4	9,5
5	7,5

Weiter wurden die Löschströme bei verschiedener Höhe des entblößten Teiles des Wolframstäbchens bei konstanter Temperatur des Kathodenkühlwassers beobachtet (Fig. 2). Auch in diesem Fall läßt sich schließlich aus den in Tabelle 2 angeführten Zahlenwerten folgern, daß die Entwicklung der zum Löschen führenden Erscheinungen von der Kathodentemperatur abhängig ist, da bei größerer Entblößung des Wolframstäbchens im oberen

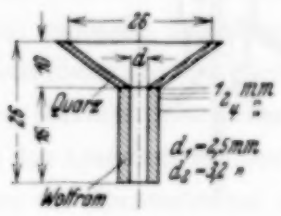


Fig. 2.

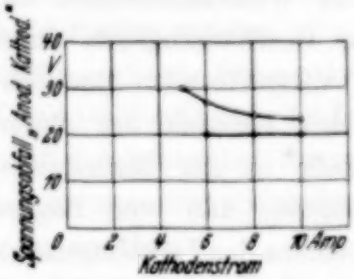


Fig. 3.

Teil, wo sich gewöhnlich im stationären Zustand der Fleck lokalisiert, die Kühlungsbedingungen sich stark verschlechtern und das Löschen bei kleineren Stromstärken geschieht.

Sobald das Steigen des Stromes bei Einhalten einer konstanten Temperatur des Kathodenkühlwassers zu einem bestimmten Erwärmen der Kathode geführt hat, entwickeln sich folglich an der Kathode die oben beschriebenen, das Erlöschen des Lichtbogens veranlassenden Erscheinungen.

Auswertung der Beobachtungen. Ein Vergleich der in Fig. 3 angeführten Voltamperecharakteristiken für aus fremder Quelle zugeführten Dampf und ohne Fremddampf bestärkt die Annahme einer gewissen Steigerung des Spannungsabfalls im Lichtbogen als Folge einer unvollständigen Kompensation der negativen Raumladung. Andererseits sprechen gegen die Annahme, daß als Grund des Lichtbogenlöschens oder der Strombegrenzung die nichtkompensierte Raumladung anzusehen sei, vielfache Beobachtungen des Lichtbogenlöschens bei denselben Stromwerten auch im Falle zugeführten fremden Quecksilberdampfes bei relativ gesunkenem Spannungsabfall im Lichtbogen.

Wie auch zu erwarten war, ist als Hauptursache der Strombegrenzungswirkung der Kathode die Rekombination an den Wänden des Wolframstäbchens anzusehen, weil gemäß Beobachtungen das Löschen des Lichtbogens immer von jähem Sinken des Quecksilberspiegels (des Leuchtfleckens) ungefähr auf 1 bis 1,6 cm im Wolframstäbchen begleitet wird.

In erster Annäherung kann die Verminderung der Ladungen nach der folgenden von Schottky und v. Issendorf angegebenen und aus der Diffusionstheorie der positiven Säule abgeleiteten Gleichung berechnet werden[1]):

$$n = n_0 I_0 \frac{r}{R \cdot 2{,}4} e^{-2{,}4 \cdot z/R}$$

wo n_0 die Dichte der Ladungen bei der Achse am Röhrenanfang,
I_0 die Bessel-Funktion der Nullordnung,
z die Länge der Röhre der Achse entlang und
R den Halbmesser der Röhre
bedeuten.

Nach dieser Gleichung vermindert sich auf die Länge $z = R$ die Ladungsdichte auf den $e^{2,4}$-ten Teil, auf die Länge $z = 2\,R$ auf den 120. Teil, oder wie Schottky und v. Issendorf sagen, ist die Verminderung der Dichte längs der Achse, einfach genommen, derjenigen Potenz der Zahl 10 gleich, wieviele Halbdurchmesser das Teilchen der Länge nach passiert.

In unserem Fall ist $l = z = 10$ mm und $z/R = 10/1{,}25 = 8$, oder anders die Verminderung der Dichte in der Kathodenröhre ist gleich 10^8.

Es ist ganz augenscheinlich, daß durch diese außergewöhnliche Verminderung der Dichte oder, mit anderen Worten, durch diese außergewöhnlich intensive Rekombination an den Kathodenwänden der Strom unterbrochen wird und die Kathode darum als Strombegrenzer wirkt und folglich als Basis für Gleichstromausschaltung dient.

Wir danken Herrn Prof. W. I. Romanow aufrichtig für die von ihm dieser Arbeit gewidmeten Aufmerksamkeit und vielen Hinweise. Auch danken wir Herrn I. W. Tchichow für die sorgfältigst ausgeführte Apparatur.

Moskau, Juli 1935.

---

[1]) W. Schottky u. J. v. Issendorf, ZS. f. Phys. **31**, 162–202, 1925; E. S. Lamar u. K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1069, 1931, welche den Kathodenfall unter analogen Bedingungen (fixierter Leuchtfleck) gemessen haben, kamen zu dem Schluß, daß die Dicke der Doppelschicht an der Kathode 1 mm nicht übersteigt. Dadurch wird unterstrichen, daß an der Kathode die Quecksilberdämpfe von großer Dichte sind, die freie Weglänge klein ist und folglich Diffusionserscheinungen eintreten, die als Grundlage für die Schottky-v. Issendorfsche Gleichung dienen.

Eine Berichtigung

von **August Upmark** in Lund.

(Eingegangen am 11. September 1935.)

In meinem Aufsatz über „Elektrische Spitzenwirkungen bei sphärischen Leitern atomarer und subatomarer Größe", ZS. f. Phys. **91**, 737—741, 1934, soll Gleichung (8), S. 739, lauten:

$$K = -\frac{2(E-e)^2}{a^2}\left(1-\frac{1}{m-1}\right) = -\frac{2(E-e)^2}{a^2}\left(1-\frac{2}{n-1}+\frac{1}{2n-1}\right).$$

$P_A = \frac{2m(E-e)}{a}\left(1-\frac{1}{m-1}\right)$ wird nämlich im Abstand a, wo die Zentren von B und C liegen, m-mal kleiner und

$$P_B = P_C = -\frac{n(E-e)}{a}\left(1-\frac{2}{n-1}+\frac{1}{2n-1}\right)$$

in dem Abstand des Zentrums von A numerisch n-mal kleiner.

Der Koeffizient $1-\frac{1}{m-1} = 1-\frac{2}{n-1}+\frac{1}{2n-1}$ ist also nur für $m = n = \infty$ gleich 1.

Über eine Apparatur mit neuartiger Kompensationsvorrichtung zur gleichzeitigen Messung der Ionisationsstöße und der Intensität der Ultrastrahlung.

Von **Arno Gastell** in Königsberg i. Pr.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1935.)

Zur genauen und schnellen Messung von Stößen gleichzeitig mit der Ultrastrahlungsintensität wird eine vollautomatische Apparatur mit großer Ionisationskammer (500 Liter effektives Volumen) beschrieben. Die Kompensation des Ionisationsstromes geschieht durch zwei Drehkondensatoren, die, um 180° versetzt, bei ihrer Rotation einen genau einstellbaren konstanten Strom auf das System influenzieren. Die Bewegungen des Elektrometerfadens werden dauernd photographisch registriert. Zur Ausmessung von Stoßgrößen wird eine einfache Meßvorrichtung angegeben.

Aus den früheren Messungen über die Ionisationsstöße der Ultrastrahlung[1] [2] [3] [4] [5] [6] konnte man annehmen, daß die Stoßhäufigkeit mit der Oberfläche und die Stoßgröße mit der Höhe der Ionisationskammer zunehmen würde. Es lag daher nahe, zur schnelleren und genaueren Messung des Stoßeffektes eine möglichst große Kammer zu verwenden. Der Verfasser verwandte daher als Ionisationsraum einen Stahlzylinder von 188 cm Länge und 60 cm Durchmesser, an den direkt die beschleunigende Spannung gelegt wurde. Seine Wandstärke betrug im Mantel 5 mm und in den Endflächen 12 mm. Die Innenelektrode aus 18 mm starkem Messingrohr wurde auf beiden Seiten von je einem Doppelbernstein mit Erdungsring getragen.

Bei 500 Liter Inhalt und 10 kg Druck CO_2-Füllung war bei Annahme von etwa 2 J-Ultrastrahlung und 5 J-Umgebungsstrahlung in dem ungepanzerten Ionisationsgefäß ein Strom von etwa 30 Ionen/cm³ × sec = 130 Volt cm/min[7] zu erwarten. Da neben einer vollkommen stetigen Kompensation auch noch eine genaue Messung dieses großen Stromes verlangt wurde, mußte die Verwendung der üblichen Methoden auf große Schwierigkeiten stoßen.

---

[1] G. Hoffmann und F. Lindholm, Gerlands Beiträge **20**, 12, 1928. — [2] W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930. — [3] G. Hoffmann und W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 347, 1930. — [4] H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931. — [5] E. G. Steinke, Phys. ZS. **31**, 1019, 1930; E. G. Steinke und H. Schindler, ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932. — [6] E. G. Steinke und H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 491, 1932. — [7] 1 Volt · cm = $7 \cdot 10^6$ Elementarladungen (E.-Q.).

Es wurde daher auf Vorschlag von Steinke eine neuartige Kompensationsvorrichtung entwickelt: Es wird nicht, wie sonst üblich, die Kompensationsladung durch Spannungsänderung an einem festen Kondensator auf das System gebracht, sondern es liegt ein Drehkondensator auf festem Potential, das durch Normalelemente gegeben wird, und influenziert bei Rotation durch Kapazitätsänderung die nötige Ladung auf das System. Um nun eine Änderung der Gesamtkapazität und damit der Ladungsempfindlichkeit der Apparatur zu vermeiden, veränderte sich eine gleiche, aber geerdete Kapazität in entgegengesetztem Sinne[1]).

Die Anordnung bestand demnach aus dem mit dem System verbundenen Stator (vier Al-Scheiben in 5 mm Abstand), in die sich zwei auf einer Achse um 180° versetzte, halbkreisförmige Aluminiumplatten ($r = 60$ mm) von 1 mm Stärke herein- bzw. herausdrehten. Zunächst liegt die eine Platte des Rotors an Spannung und influenziert auf das freie System, dann wird durch die Zeiger einer Schaltuhr, die mit der Rotorachse fest gekoppelt sind, das System geerdet, die Spannung an den anderen Kondensator gelegt und nach einiger Zeit das System wieder freigemacht. So reiht sich automatisch eine Messung an die andere.

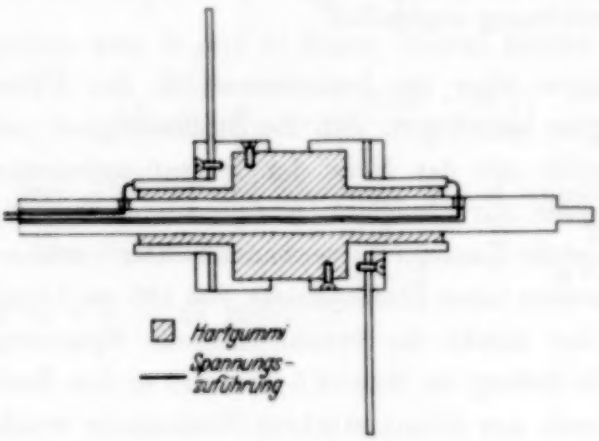


Fig. 1. Schnitt durch die Rotorachse.

Die Ausführung dieses Kondensators stieß auf einige Schwierigkeiten, die in der verlangten hohen Genauigkeit begründet waren. Es mußten die Rotorplatten hoch isoliert voneinander sein und trotzdem exakt in der Mitte des Stators laufen. Fig. 1 zeigt einen Durchschnitt der Achse des Rotors.

Auch durften die Scheiben selber möglichst keine Krümmungen in sich aufweisen, weil hierdurch auch bei gleichförmiger Rotation ein ungleichförmiges dC/dt (C = Kapazität, t = Zeit) entstehen würde. Dieser Fehler wird ein Minimum, wenn die Drehplatten sich genau in der Mitte zwischen den Statorplatten befinden. Diese Stellung wurde durch eine feingängige

[1]) Nach Fertigstellung der Apparatur wurde festgestellt, daß nach demselben Prinzip, allerdings in einfachster Ausführung, eine Apparatur gebaut und benutzt worden ist; H. Clark Phys. Rev. **6**, 44, 1915.

Schraube mit Ablesetrommel (Genauigkeit etwa $^1/_{2000}$ mm) ermittelt, und zwar nicht durch direkte Ausmessung, sondern durch Bestimmung der Kapazität als Funktion der Schraubenstellung (siehe Fig. 2).

Es wurde die Kapazität Rotorplatte—System bei derselben Schraubenstellung im Moment des Freimachens und Erdens gegen einen fest eingebauten Eichkondensator gemessen und durch Differenzbildung die einzelnen Kurvenpunkte erhalten. Die Kurve I gibt die Werte für den einen, die Kurve II die für den anderen Kondensator wieder. Die Unterschiede von I und II sind durch die feinmechanischen Ungenauigkeiten der Statorplatten bedingt. Denn schon eine Abweichung um ein hundertstel mm

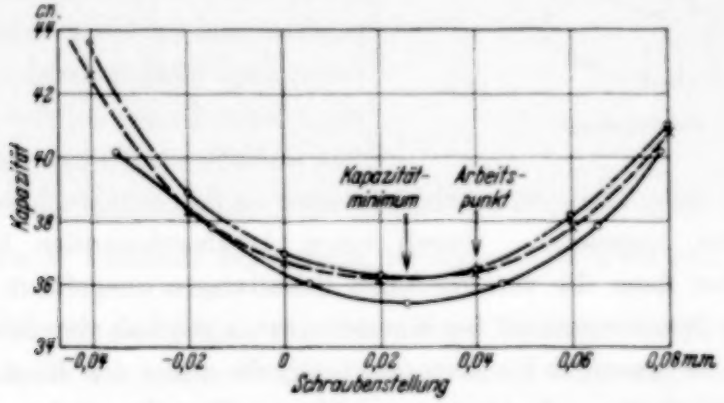


Fig. 2. Die Kapazität als Funktion der Schraubenstellung.

o - - · — · - o Kompensationskondensator I gemessen Differenz Anfang — Ende.
× — - — · — × Kompensationskondensator II gemessen Differenz Anfang — Ende.
o ——— o berechnete Kapazitätskurve.

im Abstand entspricht einer Kapazitätsänderung um etwa $^1/_2$%. Im Minimum werden sich Fehler durch nicht exakte feinmechanische Ausführung am wenigsten bemerkbar machen. Dort müßte auch der Arbeitspunkt liegen, damit durch die bei beiden Kondensatoren gleich große Spannung keine Unterschiede in der Kompensation hervorgerufen werden. Aus folgendem Grunde ist jedoch noch eine etwas abweichende Einstellung notwendig: Für die Kompensation bei konstantem Potential ist die Kapazitätsänderung während der Meßzeit maßgebend. Die Zeit wird durch den Abstand der Kontakte zum Freimachen und Erden des Systems gegeben. Da nun die Kontakte an der Schaltuhr nicht ganz exakt gefräst sind — die Zeiten unterscheiden sich um $2{,}5\,^0/_{00}$ —, dürfen die beiden Kapazitätsänderungen nicht ganz gleich sein. Daher fällt der Arbeitspunkt nicht genau mit dem Minimum der Kapazität zusammen (siehe Fig. 2). Durch kräftige Ausführung der Konstruktionsteile, Verwendung von Al-Platten eines großen Drehkondensators und durch dauernde Kontrolle der guten Arbeit des

Institutsmechanikers mittels Meßmikroskop gelang es, die Abweichungen der Plattenabstände bei Rotation innerhalb einiger hundertstel mm zu halten und damit eine genügend gerade Schaulinie des Kondensators zu gewährleisten. Anfang und Ende konnten wegen des dort inhomogenen Feldes zur Messung nicht verwandt werden.

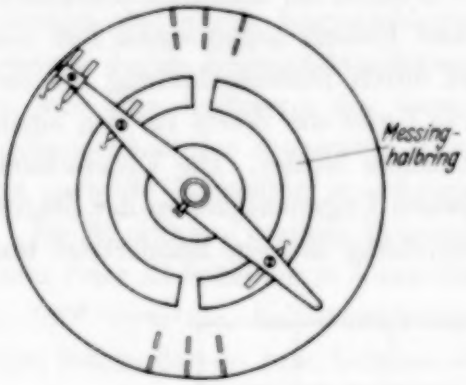


Fig. 3. Die Schaltuhr.

Die zum Betrieb der Anordnung nötigen Schaltungen, wie Erden und Freimachen des Systems, verstärktes Licht zur Markierung des Erdungspunktes und das Umschalten der Kondensatoren wurden durch eine Schaltuhr, deren Zeiger auf der Rotorachse fest aufsaß, ausgeführt (siehe Fig. 3). In eine dicke Hartgummischeibe waren an den entsprechenden Stellen Messingklötze eingesetzt. Durch einen darübergleitenden Kurzschlußzeiger wurden dann die verschiedenen Schaltungen ausgeführt. Das Umschalten der Spannungen an den Kondensatoren geschah ebenfalls durch die Schaltuhr. Es waren in die Hartgummischeibe außer den Kontakten noch zwei Messinghalbringe eingelassen, von denen einer dauernd an Spannung, der andere an Erde lag. Auf dem Zeiger waren zwei um 180^0 versetzte Platinschleiffedern angebracht, die mit den Rotorplatten durch die durchbohrte Achse hindurch verbunden waren. Dreht sich nun die Achse mit dem Zeiger der Schaltuhr, so wird nach jeder halben Umdrehung die Spannung an den Kondensatoren vertauscht.

Besonders kritisch war bei dem hohen Ionisationsstrom der Antrieb der Kondensatoren, die vollkommen gleichförmig rotieren mußten. Jede normale Zahnradübersetzung war nicht zu brauchen, weil beim Übergang von Zahn zu Zahn die Kondensatorbewegung ruckweise Änderungen zeigte und in der Intensitätskurve Wellungen von der Größe der zu messenden Effekte gab. Die kleinen Zacken in Fig. 4 zeigen den Einfluß dieses Fehlers. Die Höhe der Wellung, die bei einer Intensität von 27 Ionen pro $cm^3 \cdot sec$ registriert wurde, entspricht einem Ladungsübergang von $4 \cdot 10^6$ E.-Q.

Nach einigen Versuchen erwies sich ein Schneckengetriebe (1 : 296), das in unserer Werkstätte hergestellt war, als genau genug, um auch bei den höchsten Empfindlichkeiten keinerlei Fehler zu zeigen. Der Antrieb der Schnecke konnte durch einen Synchronmotor erfolgen. Um die Übertragung von mechanischen Schwingungen des Motors auf das empfindliche Elektro-

meter zu verhindern, wurde der Motor im Gummi aufgehängt. Die Kraftübertragung geschah ebenfalls durch eine Kupplung aus Gummi. Durch zwei Zahnraduntersetzungen und das Schneckengetriebe wurde die Umdrehungszahl des Motors von 100/min auf 1/11,84 pro min herabgesetzt. Vor der Schnecke können Zahnräder zur Anwendung kommen, da durch die nochmalige Untersetzung 1 : 296 auch der Zahnfehler im selben Verhältnis kleiner wird. Von den 11,84 min für eine Umdrehung wurden nur

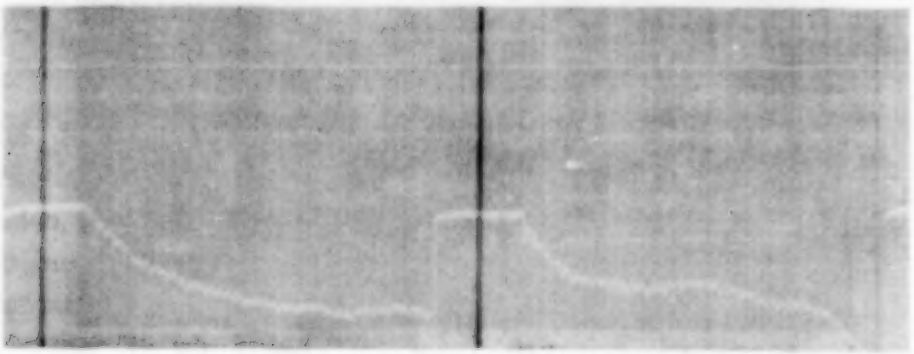


Fig. 4. Fehlerhafte Registrierung, hervorgerufen durch Getriebe.

$2 \cdot 4{,}73$ min zur Messung benutzt. Die übrige Zeit war die Apparatur geerdet, da sich bei der hohen Empfindlichkeit der Anordnung schon die Abweichungen von der geradlinigen Kapazitätszunahme durch Kraftlinienstreuung an den Enden der Kondensatoren bemerkbar machten.

Zu Eichzwecken wurde noch ein fester Kondensator C_n eingebaut, dessen Kapazität sich durch Vergleich gegen ein Institutsnormal zu 1,985 $\pm$ 0,0007 cm ergab.

Als Meßinstrument diente ein Lindemann-Elektrometer verbesserter Konstruktion, dessen Skale selbst bei der höchsten benutzten Ladungsempfindlichkeit [$0{,}8 \cdot 10^6$ E.-Q. pro Skalenteil[1]) bei einer Gesamtkapazität von 116 cm] noch genügend linear war.

Fig. 5 und 5a zeigen die Meßanordnung in Seitenansicht.

Darüber wurde ein Messingzylinder gestülpt, durch den seitlich das Meßmikroskop geführt war. Zur Vermeidung von Nebenionisation und Isolationsstörungen durch Feuchtigkeit wurde der Raum auf etwa 0,5 mm Hg evakuiert. Trotz der vielen Durchführungen hielt sich das Vakuum in dem Zylinder etwa 10 Tage.

Das Prinzip der Schaltung ohne alle Einzelheiten zeigt Fig. 6. K_1 und K_2 sind die beiden Drehkondensatoren, die durch die Schalt-

[1]) 1 Skalenteil = 0,5 mm auf der Registrierung.

uhr U abwechselnd an die Kompensationsspannung gelegt werden. Mittels eines magnetischen Schlüssels konnte das System über F an Erde

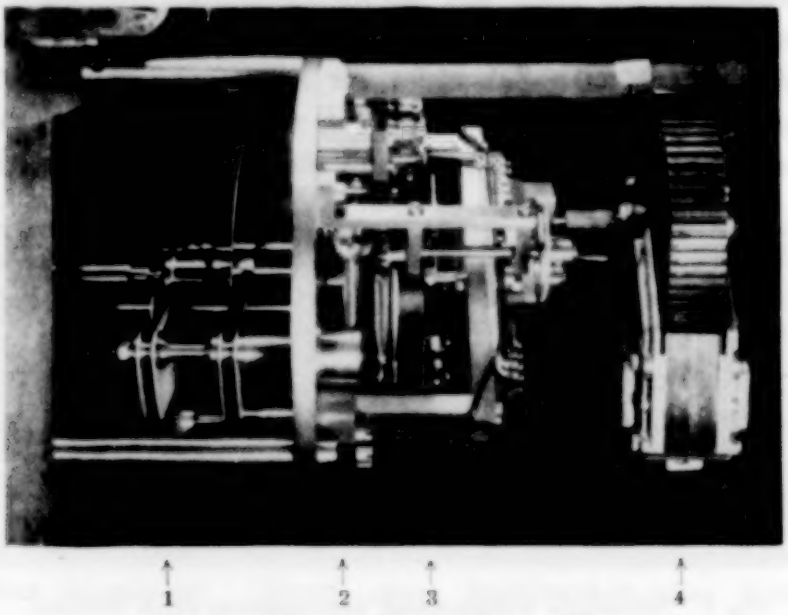


Fig. 5. Meßanordnung in Seitenansicht.
1. Der Kompensationskondensator. 2. Die Schneckenübersetzung. 3. Die Schaltuhr. 4. Motor, federnd aufgehängt.
Das Elektrometer ist nicht sichtbar.

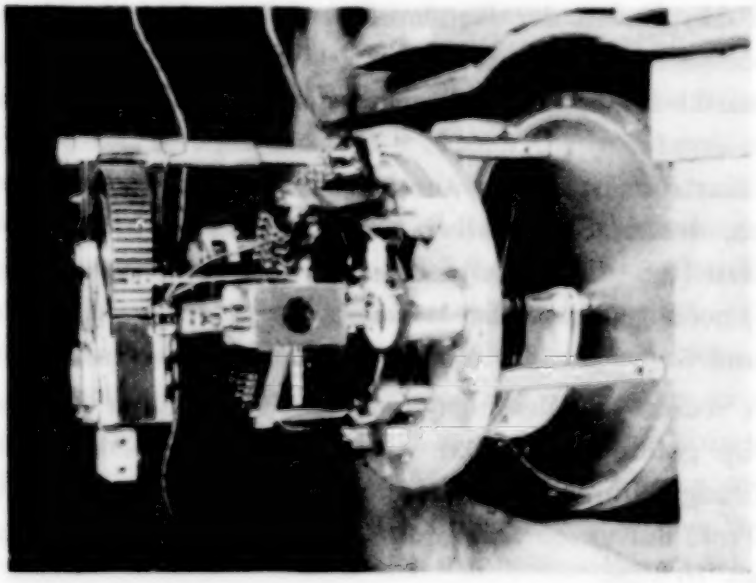


Fig. 5a. Maßanordnung von der anderen Seite. Das Elektrometer ist sichtbar.

oder ein beliebiges Potential, falls benötigt (in der Figur nicht gezeichnet), gelegt werden. Zur Eichung wurde der kleine Eichkondensator mit Hilfe

eines Spezialschalters[1]) über Leitung J mit einem Normalelement verbunden und influenzierte eine Ladung von $14{,}2 \cdot 10^6$ E.-Q. auf das System. Er rief auf dem Registrierstreifen bei der meist benutzten Empfindlichkeit einen Ausschlag von $18 \times 0{,}5$ mm hervor, der bei der maximalen Empfindlichkeit bis zu $25 \times 0{,}5$ mm gesteigert wurde.

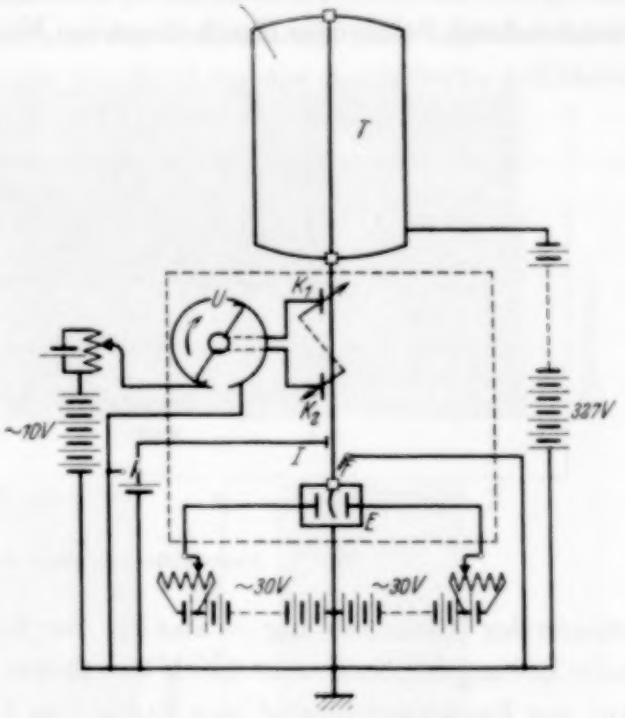


Fig. 6. Schaltschema der Apparatur.

Um Störungen durch Batterieschwankungen zu vermeiden, wurden für sämtliche Spannungen, für die Kompensation, für die Wand der Kammer T, als Hilfsspannungen des Elektrometers E und zu Eichzwecken Normalelemente verwandt, nur Bruchteile von Volt wurden über hochohmige Spannungsteiler einzelnen Akometzellen entnommen. Diese Spannungen wurden mittels Kompensationsapparat auf $0{,}1\,^0/_{00}$ gemessen. Es ergab sich, daß derartige aus Normalelementen gebildete Spannungen während der ganzen Messungen bis auf $0{,}5\,^0/_{00}$ konstant blieben. Diese minimalen Änderungen waren durch Temperatureffekte bedingt.

Der Elektrometerfaden wurde mit einer Lampe durch einen Kondensor und ein Reflexionsprisma beleuchtet. Ein Mikroskop bildete ihn zum Teil auf einer Mattscheibe zur dauernden visuellen Beobachtung ab. Der andere Teil wurde durch ein Prisma und eine Spaltblende auf lichtempfindliches Papier projiziert. Der 6 cm breite Streifen aus Bromsilberpapier wickelte sich auf einer Trommel von 18 cm Durchmesser auf, die, durch einen Synchronmotor angetrieben, eine Umdrehung pro Stunde machte. Alle 12 bis 15 Stunden wurde der belichtete Registrierstreifen abgenommen.

Einen Ausschnitt aus einer Registrierung zeigt Fig. 7.

[1]) Dieser war so gebaut, daß der Kondensator dauernd auf festem Potential lag. In der Figur nicht gezeichnet.

Bei *A* wird das System freigemacht, und der Faden beginnt zu wandern. Nach Ablauf der Meßzeit von 4,73 min erdet der magnetische Schlüssel das System automatisch und führt die etwa entstandene Ladung — hervorgerufen durch Stöße oder durch ungenaue Kompensation wegen der Schwan-

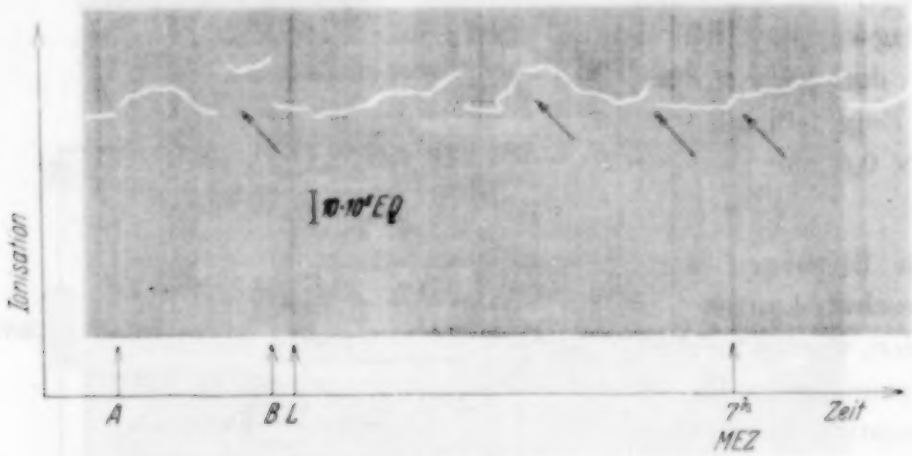


Fig. 7. Ausschnitt aus einer Registrierung.

kungen der Ultrastrahlung — ab (*B*). Zur besseren Orientierung wird nach jeder Erdung der Nullpunkt durch Verstärken des Lichtstromes markiert (*L*). Auf der Registrierung sind vier Stöße von 15, 6,3 und $3{,}5 \cdot 10^6$ E.-Q. festgehalten. Ganz rechts ist durch Verstärken der Beleuchtung auf dem Film noch die Uhrzeit (7^h MEZ.) markiert.

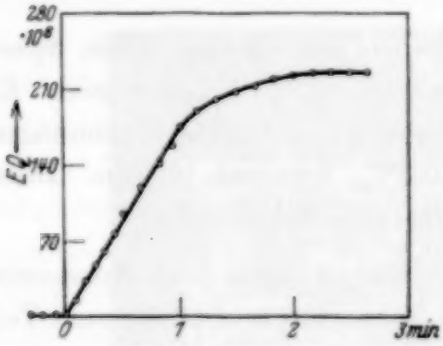


Fig. 8. Künstlicher Stoß von $2 \cdot 10^6$ E.-Q. 0,2 mg Ra-Strahlen 3″ in offene Kammer. $P = 8{,}6$ kg CO_2, $V = 310$ Volt.

Der Druck in der Ionisationskammer wurde mit einem Präzisionsmanometer von Schäffer & Budenberg auf 0,01 kg/cm² gemessen. Die Kammer war vollkommen gasdicht. Es konnte bei einer $1^1/_2$ jährigen Kontrolle keinerlei Druckabfall festgestellt werden.

Infolge der großen Dimensionen der Kammer und der verhältnismäßig kleinen Innenelektrode waren die Feldverhältnisse im Ionisationsraum noch nicht befriedigend. Daher ist ein Umbau zwecks Einführung einer netzförmigen Elektrode in Vorbereitung.

Vorbereitende Messungen und Auswertung der Registrierungen. Bei einer Wandspannung von 327 Volt, die durch Normalelemente gegeben war, herrschte in der Kammer, über das Volumen gemittelt, eine Feldstärke

von 7,3 Volt/cm[1]). Eine höhere Spannung stand leider an Normalelementen nicht zur Verfügung, obwohl es, wie die folgenden Messungen bei höheren Drucken zeigen, sehr wünschenswert gewesen wäre.

Infolge der großen Dimensionen des Ionisationsgefäßes und der relativ geringen Feldstärke erforderte die Abscheidung der durch Stöße gebildeten

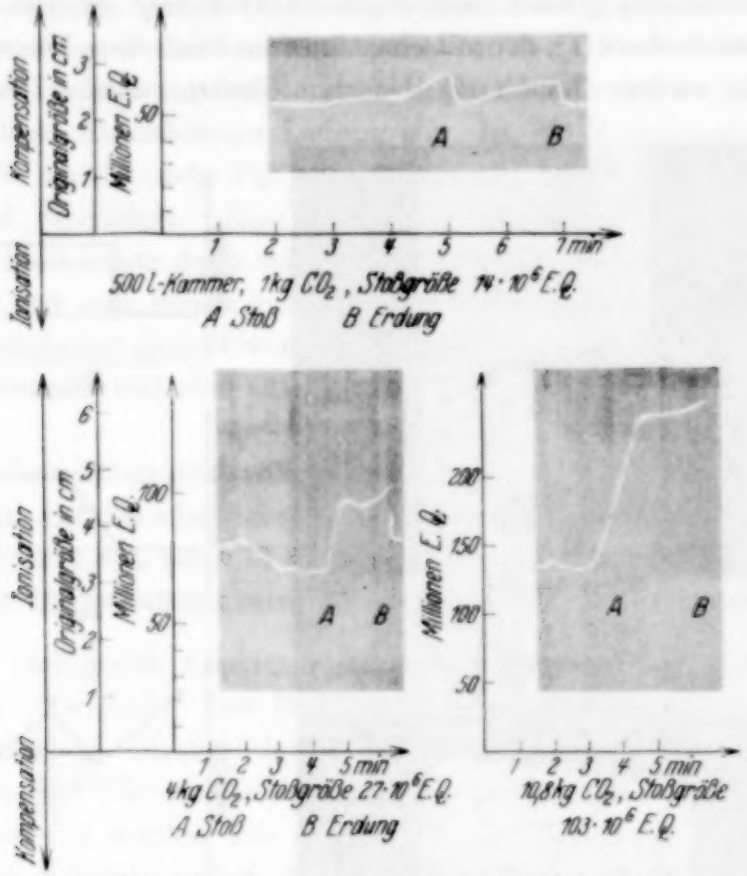


Fig. 9. Einige Stöße bei verschiedenem Fülldruck in der Kammer.

Ionen je nach dem Gasdruck in der Kammer 0,2 bis 2 min. Zur Kontrolle wurde ein künstlicher Stoß auf folgende Weise erzeugt: Es wurde durch eine Klappvorrichtung ein Radiumpräparat von 0,2 mg, das sonst hinter 30 cm Pb lag, plötzlich auf 3 sec vorgeschnellt und strahlte in die unabgeschirmte Kammer.

Fig. 8 zeigt das Ergebnis der beobachteten Fadenwanderung. Auch hieraus ergibt sich eine Abscheidungszeit von derselben Größenordnung.

[1]) Denn es ist

$$\mathfrak{E}^{-\mathrm{Vol}} = \frac{2\,V}{(r+a)\ln\frac{r}{a}},$$

wobei für meine Apparatur $V = 327$ Volt, $r = 30$ cm und $a = 1{,}8$ cm betrug.

Fig. 9 gibt einige Stöße bei verschiedenen Drucken wieder und läßt ihre verschiedene Abscheidungszeit erkennen.

Durch diese geringe Abscheidungszeit war es mitunter nicht ganz einfach, besonders die kleinsten Stöße von der normalen Unruhe zu trennen. Im Zweifelsfalle wurde ein solcher Stoß nicht ausgewertet.

Die Ausmessung geschah nach folgender Methode[1]): An dem Glasläufer eines Rechenschiebers (1), der mit einer linearen Skale versehen war, wurde drehbar ein zweiter Läufer (2) befestigt derart, daß er vollkommen

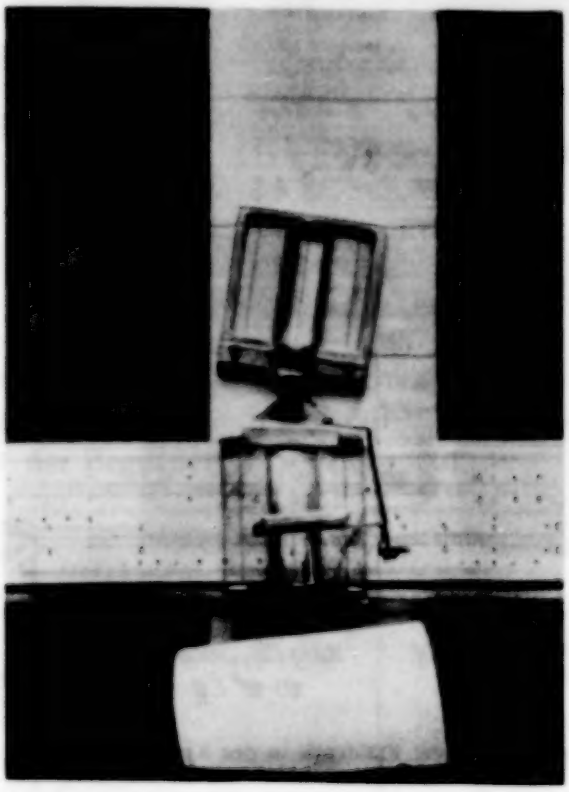


Fig. 10. Auswertvorrichtung.

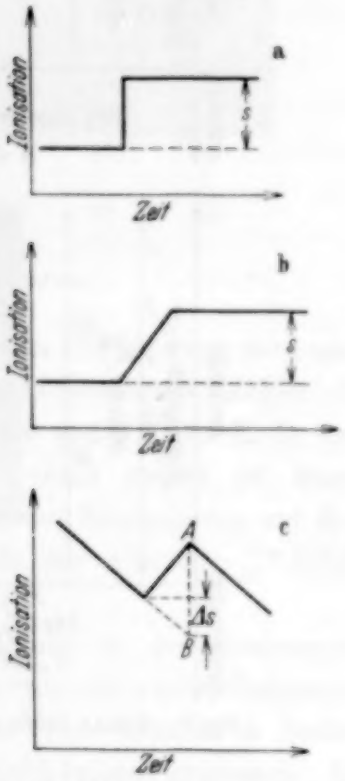


Fig. 11.

parallaxenfrei auf der auszuwertenden Registrierung auflag. Fig. 10 zeigt die Auswertvorrichtung. Das Ausmessen eines Stoßes geht dann folgendermaßen vor sich: Der Läufer (1) wird zunächst auf den Nullpunkt der linearen Skale gestellt. Dann setzt man den Rechenstab rechtwinklig zur Zeitachse, gegeben durch eine mitphotographierte Nullmarke, auf die Registrierung auf, so daß der Strich von (2) mit dem Stoßeinsatz zusammenfällt. Schiebt man den Strich von (2) jetzt auf das Ende des Stoßes, so gibt die Ablesung bei (1) sofort die Größe in Skalenteilen wieder

[1]) Auf Anregung von H. Schindler.

(0,5 mm), wobei Bruchteile noch geschätzt werden können. Da Stoßeinsatz oder -ende mitunter unscharf sind, ist eine genauere Ausmessung ohne Wert.

Bei vollkommener Kompensation und unendlich rascher Abscheidung müßte ein Stoß sich wie in Fig. 11a zeigen. Da aber eine gewisse Zeit zu seiner Abscheidung notwendig ist, wird ein Bild ähnlich Fig. 11b entstehen. Als Stoß wird in beiden Fällen die Strecke s ausgewertet.

Bei nicht vollkommener Kompensation der Ultrastrahlung tritt eine scheinbare Veränderung der Stoßgröße durch die während der Abscheidungszeit gebildete überschüssige Ladung ein. Ist die Kompensation zu groß, so wird sie um Δs (siehe Fig. 11c) verkleinert, bei Unterkompensation entsprechend vergrößert. (Eine Überkompensation wird vorteilhafter sein, weil der Stoßeinsatz dann schärfer hervortritt.) Daher war der Läufer (2) drehbar, und sein Strich konnte parallel zur Fadenrichtung im Moment des Stoßeinsatzes gestellt werden. Es wird dann als Stoß nur die Strecke A—B gemessen und eine automatische Kompensation des Fehlers herbeigeführt.

Für die mittlere Schwankung der Ionisation der Ultrastrahlung + Restgang ergab sich bei allseitiger Panzerung und 0,975 kg Druck CO_2 im Mittel ein Wert von 1,6 % pro 4,73 Minuten. Über die Messungen der Ionisationsstöße der Ultrastrahlung wird in einer anderen Arbeit berichtet werden.

Die vorliegende Apparatur wurde auf Anregung von Prof. Dr. E. G. Steinke entwickelt. Der Bau der Kompensationsanordnung wurde mit Institutsmitteln durchgeführt. Die verwandte Ionisationskammer, die Batterien, 400 Volt Normalelemente, das photographische Papier und das Panzermaterial wurden teils aus Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft, teils durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft angeschafft.

Für alle diese Unterstützungen sei an dieser Stelle vielmals gedankt. Besonderer Dank gebührt meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. Kaufmann und Herrn Prof. Dr. E. G. Steinke, die mir mit vielen Ratschlägen und Unterstützungen zur Seite standen. Herrn Mechanikermeister P. Müller sei für die außerordentlich gute Mechanikerarbeit auch an dieser Stelle gedankt.

Königsberg i. Pr., I. Physikalisches Institut, Januar 1935.

Experimentelle Untersuchungen über die Ionisationsstöße der Ultrastrahlung.

Von **Arno Gastell** in Königsberg i. Pr.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1935.)

Mit einer eigens für Stoßmessungen entwickelten Apparatur wird eine Druckkurve für Stöße aufgenommen und gezeigt, daß das Gas in der Ionisationskammer wohl nur eine untergeordnete Rolle spielt. Durch verschiedene Panzerung wird eine Änderung der Verteilungskurve hervorgerufen. Die Stöße auslösende Sekundärstrahlung der Ultrastrahlung wird untersucht. Es wird ein starker Barometereffekt (5% pro mm Hg für die kleinsten Stöße) und eine Abhängigkeit der Stoßhäufigkeit von der Tageszeit festgestellt.

Mit einer Apparatur mit neuartiger Kompensationsvorrichtung[1]) sind in den letzten Jahren experimentelle Untersuchungen über die Ionisationsstöße der Ultrastrahlung durchgeführt worden.

Bei Beginn der Arbeit war über die Stöße etwa folgendes bekannt:

Im Jahre 1927 beobachtete Hoffmann bei seinen Registrierungen der Ultrastrahlung mit einer sauber kompensierten Ionisationskammer[2]) mehrmals am Tage ruckweise Bewegungen des Elektrometerfadens, für die zunächst keinerlei Erklärung gegeben werden konnte. Es lag der Gedanke nahe, an Apparaturstörungen zu denken. Erst als dieser Effekt hinter 400 m Gestein nicht mehr auftrat und so der Zusammenhang mit der Ultrastrahlung erwiesen war, sprach Hoffmann die Vermutung aus, es könnten die Stöße durch Atomtrümmer hervorgerufen sein[3]).

Schindler erhielt bei Messungen der Übergangseffekte in seiner Differentialapparatur[4]) ebenfalls Stöße, die nun von Steinke und Schindler[5]) näher untersucht wurden. Die Forscher stellten die erhaltenen Stöße nach Größe und Häufigkeit zusammen und erhielten so ein Schaubild, das wir im folgenden kurz als „Verteilungskurve" bezeichnen wollen. Von der kleinsten abgeschiedenen Ladungsmenge von $0{,}5 \cdot 10^6$ E.-Q., die noch als Stoß meßbar war, steigt die Häufigkeit rasch zu einem Maximum bei $1 \cdot 10^6$ E.-Q. an, um dann langsam bis zum größten beobachteten Stoß

---

[1]) A. Gastell, ZS. f. Phys. **97**, 403, 1935. — — [2]) G. Hoffmann u. F. Lindholm, Gerlands Beiträge **20**, 12, 1928. — [3]) W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930; G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 347, 1930. — [4]) H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931. — [5]) E. G. Steinke, Phys. ZS. **31**, 1019, 1930; E. G. Steinke u. H. Schindler, ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932; E. G. Steinke u. H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 491, 1932.

von $10 \cdot 10^6$ E.-Q. herabzusinken. Die Verfasser konnten bereits zeigen, daß dieser Effekt durch die Ultrastrahlung in dem die Kammer umgebenden Schwächungsmittel ausgelöst wurde. Nach Entfernen des 10 cm starken Pb-Panzers sank die Anzahl der Elektrometersprünge pro Stunde auf den zehnten Teil herab. Aus der geschätzten Reichweite von 10 cm Pb berechnete sich die beim Stoßprozeß umgesetzte Energie bis zu 10^{11} e-Volt pro Stoß. Für die Energie der Ultrastrahlung ergab sich unter Annahme einer γ-Strahlung für die härteste Komponente nach Regener[1]) nur $3{,}8 \cdot 10^9$ e-Volt. Rossi[2]) kam unter Annahme einer Korpuskularstrahlung auch nur zu Energien von 10^{10} e-Volt. Ebenso schien es zu Beginn der vorliegenden Arbeit unwahrscheinlich, daß die beobachtete Energie aus dem Pb-Kern stammen sollte, denn die gesamte Energie ($m_{\mathrm{Pb}}\, c^2$) beträgt $2 \cdot 10^{11}$ e-Volt, und es kann doch nur ein Teil davon übertragen werden. Zur genaueren Untersuchung reichte das Material nicht aus; Schindler erhielt trotz dauernder automatischer Registrierung über zwei Jahre nur 710 Stöße. Es sollte daher der Zweck der vorliegenden Arbeit sein, durch Entwicklung einer neuen Apparatur, Erhöhung der Genauigkeit und durch Variation der Versuchsbedingungen einen Beitrag zur Klärung dieses in der Physik der Ultrastrahlung ganz neuartigen Effektes zu geben.

§ 1. Druckabhängigkeit der Stöße.

Die Messungen wurden zunächst, um eine gute Konstanz der Versuchsbedingungen zu gewährleisten, im Keller des I. Physikalischen Instituts in einem temperaturgeschützten Raum ausgeführt. Die Kammer wurde allseitig mit einem Panzer von 10 cm Dicke umgeben. Aus Mangel an einheitlichem Material wurde unten und an den Seiten Eisen als Panzer verwendet. Bleiklötze dienten als Deckmaterial. Das Gewicht des gesamten Panzers betrug 6500 kg.

Die erste Messung bei 1 kg/cm^2 Druck ergab eine den Schindlerschen Messungen ähnliche Verteilungskurve. Gemäß der größeren Oberfläche der Apparatur war die Stoßhäufigkeit mit 2,49 St/h um ein Vielfaches angewachsen (bei Schindler 0,069 St/h). Die Häufigkeit der Stöße nimmt von kleinen Ionenmengen (kleinster beobachteter Stoß $0{,}7 \cdot 10^6$ E.-Q.) her zunächst rasch zu, erreicht ein Maximum, um dann langsam bis zum größten Stoß abzusinken.

Es wurde unter denselben Bedingungen bei 1,89, 3,85, 6,90 und 10,58 kg Fülldruck CO_2 (nicht Überdruck!) gemessen. Die Druckfüllung geschah

[1]) E. Regener, Phys. ZS. **34**. 306, 1933. — [2]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**. 159, 1933.

mit der größten Vorsicht, um Verseuchung durch radioaktive Gase zu vermeiden. Es wurde nur abgelagerte Kohlensäure benutzt. Etwaige Feuchtigkeit wurde durch Ausfrieren beseitigt.

Für jede Meßreihe wurde noch die durch ein Radiumpräparat hervorgerufene Zusatzionisation gemessen, um die Abhängigkeit der normalen Ionisation vom Druck festzustellen (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Druck kg/cm² 0° C:	0,975	1,89	3,85	6,90	10,58
Ultrastrahlung + Restgang $\frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}\, CO_2}$	2,94	4,6	7,97	11,54	15,8
Radiumstrahlung $\frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}\, CO_2}$	2,32	4,09	7,35	10,85	14,1
Druckfaktor für Radiumstrahlung . . .	0,944	1,67	2,99	4,42	5,73

Die Elektrometerempfindlichkeit blieb bei den Meßreihen von 0,975 bis 6,90 kg/cm² dieselbe, nur bei 10,58 kg/cm² wurde die Empfindlichkeit auf etwa die Hälfte herabgesetzt, weil sonst die Breite des Registrierpapiers nicht genügte, um die großen Stöße voll abzubilden.

Fig. 1 zeigt für die verschiedenen Drucke die bei konstanter Spannung gemessene (scheinbare) Stoßhäufigkeit und das Verhältnis, gebildet aus der im Mittel pro Stoß gebildeten Ionenmenge — der mittleren Stoßgröße (M. St.) — und der Radiumionisation (Ra) in Ionen/cm³ · sec CO_2.

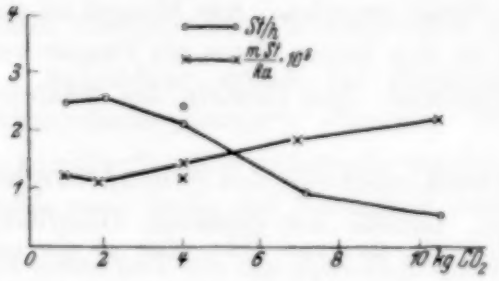


Fig. 1.

Bei Druckerhöhung auf 2 kg bleibt die Stoßhäufigkeit (St/h) konstant und sinkt dann bei weiterer Druckerhöhung bis auf 0,5 St/h bei 10,58 kg herab. Das Verhältnis M. St./Ra verdoppelt sich ungefähr bei derselben Drucksteigerung. Es wurde zur Klärung dieses Effektes die Meßreihe bei 3,85 kg mit verdoppelter Wandspannung wiederholt (einzelne Punkte in der Fig. 1). Es ergibt sich eine Stoßhäufigkeit von 2,4 St/h, also bis auf 4% der Wert bei 1,89 kg/cm², und das Verhältnis M. St./Ra ist auf 1,1 gesunken, also denselben Wert wie bei 1 kg/cm².

Die Deutung dieser Ergebnisse stößt auf Schwierigkeiten. Nimmt man an, daß das Füllgas irgendwie am Stoßprozeß beteiligt ist, so kann man sich

wohl die Zunahme der mittleren Stoßgröße mit dem Druck erklären, jedoch nicht die Abnahme der Stoßhäufigkeit. Es bleibt zur Erklärung der Meßergebnisse nur folgende Möglichkeit offen: Bei Druckerhöhung und konstantem Felde wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen verringert, die Abscheidungsdauer also vergrößert. Die kleinen Stöße sind dann nicht mehr von der normalen Unruhe zu trennen. Die Verdoppelung der Wandspannung steigert die Geschwindigkeit der durch Stöße hervorgerufenen Ionen, während die Schwankungen der normalen Ionisation nicht beeinflußt werden. Daher sind die kleinen Stöße jetzt besser zu erkennen und werden wieder ausgewertet.

Bis zu 4 kg/cm² bleibt bei genügendem Felde die Stoßhäufigkeit konstant, und die mittlere Stoßgröße wird proportional der Radiumionisation verstärkt.

Für die Meßreihen bei 6,9 und 10,58 kg/cm², wo dieser Effekt in erhöhtem Maße auftritt, stand leider eine derartig hohe Wandspannung von genügender Konstanz nicht zur Verfügung. Es mußte daher der Verlust der kleinen Stöße in Kauf genommen werden. Zur Klärung der Frage, ob auch bei den hohen Drucken die Gasfüllung nur eine untergeordnete Rolle spielt[1]) und die Stöße proportional der γ-Ionisation verstärkt werden, wurden zur Untersuchung die jeweils 30 größten Stöße verwendet. Bei gleichen, genügend langen Beobachtungszeiten wird unter der Voraussetzung gleichbleibender Stoßhäufigkeit und Verstärkung der Stöße proportional der Ionisation eine Konstanz des Verhältnisses M. St./Ra zu erwarten sein. Innerhalb der geringen Meßgenauigkeit, die durch Trennung der Meßreihen in zwei Teile gezeigt wird, ist wohl aus der Darstellung Fig. 2 ein Gleichbleiben des Verhältnisses M. St./Ra zu entnehmen. Der geringe Anstieg liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

In der folgenden Fig. 3 ist zum Vergleich dasselbe Verhältnis für die 30 größten Stöße, für die nächsten 30, für sämtliche Stöße und für die Differenz sämtliche minus 30 größte Stöße aufgetragen.

Zur besseren Übersicht sind die Schaulinien bei 3,85 kg/cm² Druck zusammengelegt. Die einzelnen Punkte bei 3,85 kg/cm² geben die Werte für die Messung bei doppeltem Feld. Man sieht das starke Ansteigen des Verhältnisses für sämtliche Stöße, hervorgerufen durch das Fehlen der kleineren Stöße bei höheren Drucken. Außerdem wirkt dabei noch der beobachtete schwache Anstieg der Kurve für die 30 größten Stöße mit. Daher zeigt die Darstellung sämtliche Stöße minus 30 größte Stöße einen geringeren

[1]) E. G. Steinke, Forschungen und Fortschritte 9, 62, 1933.

Anstieg als Kurve I. Die Darstellung für die den 30 größten Stößen folgenden 30 kleineren Stöße verläuft innerhalb der Meßgenauigkeit horizontal.

Es zeigt sich also, daß mit Sicherheit bei Druckerhöhung bis zu 3,85 kg und genügendem Feld die Stoßhäufigkeit konstant bleibt und die Stöße proportional dem Druck verstärkt werden. Bei höheren Drucken gilt diese

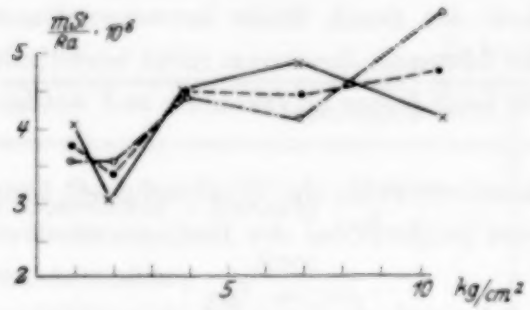


Fig. 2. Das Verhältnis $\frac{\text{M. St.}}{\text{Ra}} \cdot 10^6$ bei verschiedenen Drucken für:
× 1. Hälfte der 30 größten Stöße,
o 2. Hälfte der 30 größten Stöße,
● Summe der 30 größten Stöße.

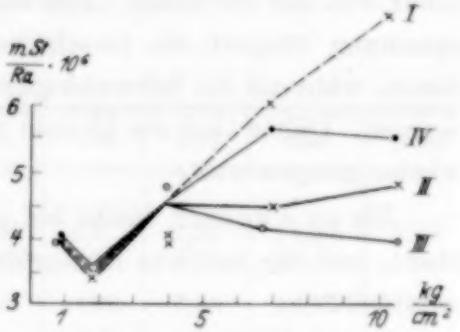


Fig. 3. Das Verhältnis $\frac{\text{M. St.}}{\text{Ra}} \cdot 10^6$ für:
I × sämtliche Stöße,
II × die 30 größten Stöße,
III o die darauffolgenden 30 Stöße,
IV ● sämtliche Stöße abzüglich der 30 größten Stöße.

Gesetzmäßigkeit wohl für die größten Stöße, und das macht sie auch für sämtliche Stöße sehr wahrscheinlich[1]). Es dürfte nur eine Frage der Meßanordnung sein (genügend hohes Feld), um auch bei höherem Druck alle Stöße zu messen.

Es sind daher in der folgenden Darstellung der Verteilungskurven bei verschiedenen Drucken die Abszissen, die die Stoßgrößen wiedergeben, im Verhältnis der Radiumionisationen zusammengezogen. Das Fehlen der kleinen Stöße bei höheren Drucken wird sich bei den Verteilungskurven durch eine Verlagerung des Maximums der Stoßhäufigkeit nach größeren Ionenmengen hin bemerkbar machen. Gleichzeitig wird eine Verflachung der Verteilungskurven eintreten. Die Meßreihe bei 3,85 kg/cm² und erhöhter Feldstärke wird nahezu die normale Verteilungskurve bei 1,89 kg/cm² wiedergeben. Fig. 4 gibt die Schaubilder für die einzelnen Drucke wieder (es sind nur die Stöße bis zu einer gewissen Grenze dargestellt). In das Schaubild für 3,85 kg/cm² Druck ist noch die Messung bei erhöhter Feldstärke mit eingetragen. Die Schaubilder zeigen mit Ausnahme der 0,98 kg/cm²-Kurve den erwarteten Verlauf. Zur Klärung dieser Abweichung bei 0,98 kg/cm² — das Maximum liegt hier rechts von den Darstellungen für 1,89 und 3,85 kg/cm² — wurden die Abszissenwerte der

[1]) E. G. Steinke, A. Gastell und H. Nie, Naturwissensch. **21**, 560, 1933.

0,98-, 1,89- und 3,85-Meßreihen in feinere Intervalle (10^5 E.-Q.) unterteilt (Fig. 5). Bei den Darstellungen für 1,89 und 3,85 kg/cm² tritt nur eine Spitze deutlich hervor. Die 0,98 kg-Kurve zeigt hingegen deutlich noch das Auftreten eines stärkeren zweiten Maximums zwischen 2 und $2{,}5 \cdot 10^6$ E.-Q., das auch bei Unterteilung der Meßreihe in zwei Teile immer auftritt. Demgemäß ist auch in der zusammengefaßten Darstellung das Extremum nach rechts verschoben. Eine Erklärung für diese Spitze kann erst nach weiteren Messungen, die in Vorbereitung sind, gegeben werden. Man könnte an Teilchen mit voll ausgenutzter Reichweite und schlechter Sättigung denken.

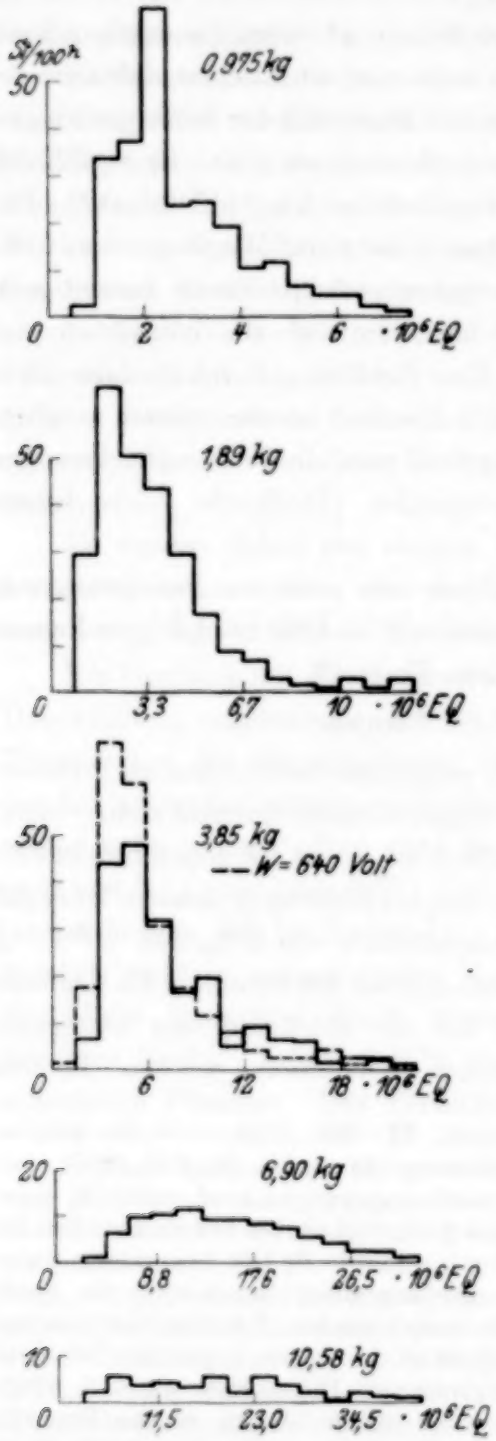


Fig. 4. Stoßverteilungskurven für verschiedenen Fülldruck-CO_2 in der Kammer.

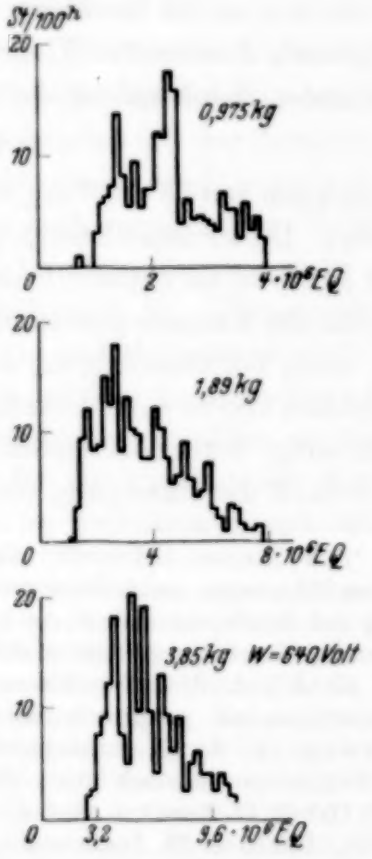


Fig. 5. Fein unterteilte Stoßverteilungskurven.

Die Messungen von W. Messerschmidt[1]) über Druckabhängigkeit mit verschiedenen Gasen führen zu demselben Ergebnis, daß mit der Druckerhöhung die Stoßhäufigkeit konstant bleibt und ihre Verstärkung proportional der normalen Ionisation geht[2]).

Selbst bei Druckerhöhung bis zu 10,58 kg/cm² steigt die mittlere Ionisation des einzelnen Stoßes immer noch weiter an, ein Zeichen, daß auch bei den höchsten Drucken die Reichweite für den Hauptteil der Stöße groß gegen den zur Verfügung stehenden mittleren Ionisierungsweg ist. Er ergibt sich aus den Ausmaßen der Kammer zu 62 cm Luft bei 1 kg/cm² Druck[3]). Für den höchsten Druck führt die Umrechnung zu einer Weglänge von etwa 1000 cm LÄ. bei 1 kg Druck. Daraus ergeben sich spezifische Ionisationen für den gesamten Stoß von $6 \cdot 10^4$ Ionen/cm für die häufigsten und $2 \cdot 10^5$ Ionen/cm für die größten Stöße. Eine Erklärung durch Einzelteilchen von dieser Reichweite und spezifischen Ionisation ist nur schwer möglich. Man kommt daher zu der Annahme, ein Stoß wird durch den gleichzeitigen Durchgang von vielen Teilchen hervorgerufen [Stoßgarbe (siehe hierzu auch[4])].

Setzt man die Reichweite gerade gleich dem mittleren Ionisierungsweg [„Optimale Reichweite“[5])] meiner Kammer ($R \sim 1000$ cm LÄ.), so kommt man unter Zuhilfenahme der empirischen Formel[6])

$$v = 1{,}14 \cdot 10^9 \, R^{1/3{,}5} \text{ cm/sec}$$

zu Energien von $55 \cdot 10^{-6}$ erg $= 67 \, m c^2$, wenn man die Teilchen als Protonen ansetzt. Die zu dieser Energie gehörige Gesamtionisation ergibt sich, — setzt man 30 e-Volt als mittlere Ionisierungsarbeit an, — zu 10^6 Ionen für ein Proton, das die Kammer gerade durchsetzt. Der bei 10,58 kg gemessene Stoß gab mir, unter Berücksichtigung des Sättigungsdefizits von 56%, $232 \cdot 10^6$ E.-Q. Es müssen also zu einer derartigen Ionisation etwa 230 Protonen die Kammer gleichzeitig durchsetzt haben. Selbst für die Erklärung der häufigsten Stöße muß der Durchgang von 50 Protonen angenommen werden. Es sind

[1]) W. Messerschmidt, Naturwissensch. **21**, 285, 1933. — [2]) Da ihm bei diesen Messungen nach einer späteren Mitteilung (Phys. ZS. **34**, 897, 1933) etwa 60% der Stöße, besonders der kleineren, verlorengegangen sind, tritt die Komplikation durch zu geringe Abscheidungsgeschwindigkeit bei hohen Drucken bei ihm nicht auf, obwohl er bis zu 22 kg Druck geht. — [3]) Die Ermittlung dieses Wertes geschah graphisch unter den vereinfachenden Annahmen: die Stöße entstehen in der Kammerwand und die ionisierenden Teilchen durchsetzen das Gefäß symmetrisch mit einem Öffnungswinkel von 50° gegen die Vertikale. — [4]) W. F. G. Swann und C. G. Montgomery, Phys. Rev. **43**, 782, 1933; **44**, 52, 1933; T. H. Johnson und E. C. Stevenson, Journ. of the Franklin Inst. **216**, 329, 1933. — [5]) J. Barnothy, ZS. f. Phys. **85**, 201, 1933; E. G. Steinke, ebenda **85**, 210, 1933. — [6]) Handb. d. Phys., Bd. XX/1, S. 158.

jedoch bei Wilson-Kammeraufnahmen nie Protonen in dieser Menge beobachtet worden. Man findet nur Elektronen in größerer Anzahl. Setzt man die Stöße als Elektronen an, so wird die Zahl der Teilchen noch wesentlich größer ($4 \cdot 10^3$ Elektronen für den größten Stoß). Diese Zahlen sind Minimalwerte, gegeben durch die Annahme der „Optimalen Reichweite".

Nie[1]) stellt aus seinen zum Teil noch nicht veröffentlichten Meßergebnissen bei verschiedener Stärke des Stoßstrahlers eine Zunahme der Stoßhäufigkeit bis zu 8 cm Fe und 5 cm Pb fest. Analog dazu findet Messerschmidt[2]) einen Anstieg bis zu 30 cm Al[3]). Es werden also die Reichweiten wesentlich größer angesetzt werden müssen (etwa 60 g/cm^2). Ein Proton dieser Reichweite hat eine Energie von $1{,}4 \cdot 10^9$ e-Volt (siehe oben). Nach Bethe[4]) ergibt sich ein Energieverlust von $2 \cdot 10^3$ e-Volt/cm Luft und damit die Bildung von 60 Ionen/cm. Zur Erzeugung meines größten Stoßes müssen demnach 4000 Teilchen — Elektronen und Protonen unterscheiden sich bei dieser Energie nur wenig — die Kammer durchsetzt haben.

Es werden daher von einigen Forschern[5]) schwerere Teilchen (Atomkernreste) angenommen, die vermöge ihrer größeren Masse und Ladung auch in geringerer Anzahl die hohe Ionisation hervorrufen könnten.

Ein Vergleich mit den Kammern anderer Forscher, die durch verschiedene Druckfüllung ungefähr gleiches LÄ. haben, zeigt, daß mit der Zunahme der Dimensionen die abgeschiedenen Ionenmengen immer noch ansteigen. Zu der Erklärung der häufigsten Stöße sind dann auch immer größere Teilchenzahlen notwendig. Jedoch wird die von mir benutzte Kammer nicht mehr ganz von der Garbe ausgefüllt. Denn das Verhältnis M. St.: Ultrastrahlungsintensität/min, das bei Schindler 1,1, bei Nie und Messerschmidt 0,15 beträgt, sinkt in meiner großen Kammer bis auf 0,03 herab, während das Verhältnis Ionisation durch Stöße: Ultrastrahlungsionisation annähernd konstant bleibt. Tabelle 2 gibt die Werte für die Apparaturen der verschiedenen Forscher. Das Verhältnis M. St. zu Ionisation nimmt mit zu-

[1]) Nach bisher noch nicht vollständig veröffentlichten neuen Messungen von H. Nie aus dem hiesigen Institut. Siehe auch den zusammenfassenden Bericht von E. G. Steinke, „Die kosmische Ultrastrahlung", Ergeb. d. exakt. Naturwissensch. **13**, 89, 1934. — [2]) W. Messerschmidt, Phys. ZS. **34**, 897, 1933. — [3]) Frühere Messungen von ihm, die einen Anstieg bis zu 20 cm Pb zeigten, haben sich nach einer persönlichen Mitteilung an E. G. Steinke nicht aufrechterhalten lassen. — [4]) H. Bethe, ZS. f. Phys. **76**, 293, 1933. — [5]) H. Bethe, ebenda **76**, 293, 1933; E. G. Steinke, A. Gastell und H. Nie, Naturwissensch. **21**, 560, 1933; C. Anderson, Phys. Rev. **43**, 368, 1933; P. M. Blackett und G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933.

Tabelle 2.

	Kammerinhalt l	Panzerung der Apparatur	Horizontalausdehnung zur Kammerhöhe	Ionisation durch Ultrastrahlung $\frac{10^6 \text{ E.-Q.}}{\text{min}}$ ×	$\frac{\text{Stöße}}{100 \text{ Stunden}}$	Mittlere Stoßgröße $\times 10^6$ E.-Q.	$\frac{\text{Mittlere Stoßgröße}}{\text{Ionisation pro min}}$	Mittlere minütliche Ionisation durch Stöße $\times 10^6$ E.-Q.	$\frac{\text{Ionisation durch Stöße}}{\text{Ionisation durch Ultrastrahlung}}$
Schindler . .	2,16	10 cm Pb	0,9	1,4	6	1,5	1,1	0,0015	0,001
Messerschmidt	24,5	20 cm Pb	2,5	27,6	60	4	0,15	0,04	0,0015
Nie	30	10 cm Pb	1,8	40	44	5,5	0,14	0,04	0,001
Gastell	500	10 cm Pb+Fe	3,0	115	250	4,36	0,03	0,18	0,0012

nehmenden Kammerdimensionen also stark ab. Denn da die Garbe der ionisierenden Teilchen einen gewissen Öffnungswinkel hat, wird die Ionisierungsdichte (Anzahl der pro cm^3 gebildeten Ionen) der Stoßkorpuskeln mit der Entfernung vom Entstehungsort stark abnehmen und ihre Gesamtionisation nicht proportional dem Kammervolumen gehen. Eine große Apparatur zur Stoßmessung verlangt also eine unverhältnismäßig genaue Kompensation der Ultrastrahlung. Es zeigt sich also bei Vergrößerung der Apparatur über ein gewisses Maß, abgesehen von der Zunahme der Stoßhäufigkeit, kein Vorteil. Die Verwendung von vielen kleinen, voneinander unabhängigen Ionisationskammern mit gleichem Panzer, die bei kleiner Absolutschwankung zusammen die gleiche Stoßhäufigkeit haben wie eine große Kammer, wäre am günstigsten, abgesehen von den erhöhten Kosten und Bedienungserschwernissen einer derartigen Anordnung. Da bei 2 kg/cm^2 Fülldruck CO_2 die günstigsten Bedingungen herrschten, wurden die weiteren Untersuchungen bei diesem Druck ausgeführt.

§ 2. Messungen mit streifenförmigem Stoßstrahler.

Um Messungen mit einheitlichem Panzeraufbau und verschiedenen Stoßstrahlern ausführen zu können, standen uns zum vollständigen Umgeben der ganzen Kammer mit demselben Stoßkörper nicht genügende Mengen zur Verfügung. Es wurde daher bei den folgenden Messungen der Stoßstrahler in Form eines schmalen Streifens ($166 \times 20 \times 10$ cm^3) dicht über die Kammermitte gelegt.

Außerdem wurde eine Meßreihe ohne jeden Panzer „Nullwert" mit einer Stoßhäufigkeit von 0,7 St/h ausgeführt. Tabelle 3 gibt für die drei Größenklassen die Werte wieder, die sich beim Übergang von allseitiger Packung über die Streifenpanzerung zum Nullwert ergeben und zeigt das überraschende Resultat, daß die absolute Häufigkeit der

Tabelle 3.

	Anzahl N	$1-7 \cdot 10^6$ E.-Q.		$7-15 \cdot 10^6$ E.-Q.		$>15 \cdot 10^6$ E.-Q.		Gesamte St/h	Mittlere Stoßgröße $\times 10^6$ E.-Q.
		N	$N/100^h$	N	$N/100^h$	N	$N/100^h$		
Allseitig unten	673	600	223	63	24,5	10	4	$2,5_2$	4,36
Pb-Streifen unten: $20 \times 160\,cm^2$	163	107	82	46	35	10	7,7	$1,2_5$	$7,0_6$
Nullwert unten	78	37	33	28	25	13	11,5	0,70	11,0

großen Stöße mit abnehmendem Panzer zunimmt. Obwohl bei dem hohen Nullwert von 0,7 St/h ein Vergleich mit anderen Stoßkörpern nur sehr ungenau sein konnte, wurde noch eine Zeitlang zur Orientierung mit einem Eisenstreifen von den gleichen Dimensionen gemessen. Die Stoßhäufigkeit ist mit 0,99 St/h kleiner geworden. Das Maximum der Verteilungskurve liegt auch hier zwischen 4 und $5 \cdot 10^6$ E.-Q. Beim Übergang von allseitiger Panzerung zur Streifenpackung und zum Nullwert nimmt die Zahl der kleinen Stöße ab, während die großen zunehmen. Aus diesem Grunde ist ein Anwachsen der mittleren Stoßgröße festzustellen.

Während bei allseitiger Packung die Garbe der Stöße, die seitlich aus dem Panzer kommen, von dem Ionisationsraum nur zum Teil erfaßt wird, fängt bei Streifenpackung dicht am Topf die Kammer die Garbe voll ein, und es werden im Mittel größere Stöße gebildet werden. Die Zunahme der Stoßgröße ohne jeden Stoßstrahler kann folgendermaßen erklärt werden: Beim Nullwert entstehen die Stöße der Hauptsache nach in der Kammerwand, und der Ausgangspunkt der Garbe liegt dicht am Ionisationsraum. Er wird daher einen größeren Winkelbereich der Garbe erfassen. Außerdem haben die Teilchen bis zum Eintritt in die Kammer im Durchschnitt einen viel geringeren Weg zurückzulegen. Sie werden damit weniger Gelegenheit haben, durch Streuung an den Atomen (falls eine solche in merklichem Maße besteht) des durchsetzten Stoßstrahlers so von ihrem Wege abzuweichen, daß sie nicht in die Kammer gelangen bzw. sie nur zum Teil durchsetzen.

Die Abnahme der Stoßhäufigkeit in der größten Klasse beim Übergang vom Nullwert zu gepanzerter Apparatur ist darauf zurückzuführen, daß, wie sich weiter unten ergibt, die großen Stöße größtenteils von weichen Sekundärstrahlen ausgelöst werden. Beim Übergang von allseitiger zur Streifenpackung ändert sich die Gestalt der Verteilungskurve. Ebenso werden auch verschiedene Kammerformen und die Dicke des Stöße gebenden Materials einen gewissen Einfluß ausüben. Die Messungen bei 0,95, 1,89

und 3,85 kg/cm² (siehe S. 419) deuten auf Teilchen verschiedener Natur und Reichweite hin. Nach Nie[1]) erzeugt Sekundärstrahlung bei gepanzerter Apparatur nur kleinere Stöße und gibt damit der Verteilungskurve eine andere Gestalt[2]). Die Messungen bei 3,85 kg/cm² und erhöhter Feldstärke zeigen keine Stöße $< 2 \cdot 10^6$ E.-Q., obwohl die Genauigkeit der Anordnung noch Messungen kleinerer Stöße zulassen sollte. Man wird daher vermuten, daß der Abfall der Verteilungskurve nicht allein durch Kammerform und Genauigkeit der Anordnung gegeben ist, und wird annehmen, daß kleinere Stöße nicht auftreten, die Stöße also kaum als Ausläufer der normalen Verteilungskurve für Schauer gedeutet werden können.

§ 3. Die zeitliche Verteilung der Stöße.

Wir nehmen an, daß die Stöße nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen verteilt sind: Ist dann der mittlere zeitliche Abstand (geerdete Zeiten nicht mitgezählt) zweier Stöße τ, N die Anzahl der Zeitintervalle, so ist die Zahl n der Abstände, die zwischen t_1 und t_2 liegen, durch folgende Formel gegeben:

$$n = N\left[e^{-\frac{t_1}{\tau}} - e^{-\frac{t_2}{\tau}}\right].$$

Es wird $t_2 = t_1 + C$ und $1 - e^{-\frac{C}{\tau}} = A$ gesetzt:

$$n = A \cdot N \cdot e^{-\frac{t_1}{\tau}}.$$

Wir logarithmieren und setzen:

$$\log A \cdot N = B; \qquad \frac{0{,}434}{\tau} = D.$$

Dann kommen wir schließlich zu folgender Form:

$$\log n = B - D \cdot t_1.$$

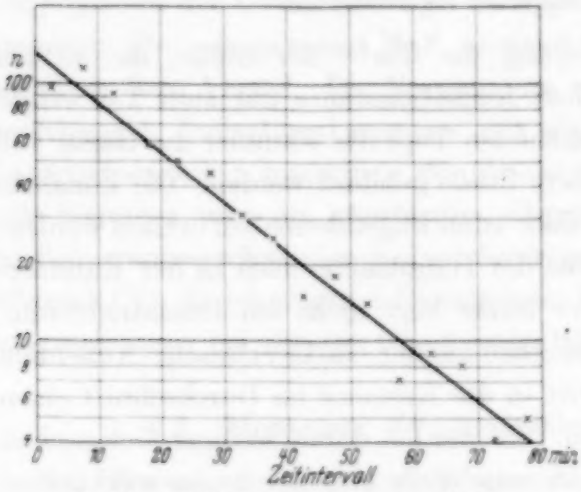


Fig. 6. Zeitliche Verteilung der Stöße.

Fig. 6 gibt den Vergleich der theoretischen Werte (ausgezogene Linie) mit den gemessenen (Kreuze).

Es wurde die Messung bei 2 kg/cm² Druck CO_2 bei allseitiger Packung mit 10 cm dazu herangezogen und $N = 617$ Intervalle mit einem

[1]) E. G. Steinke, A. Gastell und H. Nie, Naturwissensch. **21**, 898. 1933 (Fig. 2). — [2]) Zu geringe Empfindlichkeit der Anordnung beeinflußt sie auch sehr stark, wie ein Vergleich der Messerschmidtschen Verteilungskurven zeigt (ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932 und Phys. ZS. **34**, 897, 1933). Über Berechnung der Verteilungskurve siehe auch C. G. Montgomery, Phys. Rev. **45**, 62, 1934.

mittleren Abstand von $\tau = 23{,}8$ min ausgemessen. Die Abszisse gibt die Größe von 5 zu 5 min, die Ordinate, die logarithmisch eingeteilt ist, die Anzahl der beobachteten Zeitintervalle wieder. Die Abweichungen der Punkte von der Geraden sind gering und liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Es zeigt sich also in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Montgomery[1]), daß die Auslösung der Stöße rein nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen erfolgt.

§ 4. Fortführung der Messungen in einem Bodenraum des Instituts und Vergleich mit den Ergebnissen im Keller.

Bei den Messungen im Keller machte sich, besonders bei der Streifenpackung, der große „Nullgang" der Apparatur störend bemerkbar. Er geht bei allen Messungen mit ein, kann aber durch Absorptionswirkung des zu untersuchenden Stoffes in unübersehbarer Weise beeinflußt werden und so die Güte des Ergebnisses in Frage stellen. Außerdem wird durch ihn die Auswertarbeit sehr vergrößert.

Der „Nullgang" wird hervorgerufen durch Stöße, die in der Kammerwand und in den über und neben der Apparatur liegenden Decken und Wänden entstehen. Neben der Ultrastrahlung löst auch ihre aus den Wänden und Decken des Zimmers kommende Sekundärstrahlung Stöße aus[2]); neben ihrer Wirkung kann man die Anzahl der Stöße, die direkt aus den Decken und Wänden kommen, wohl vernachlässigen.

Es mußte daher die Apparatur möglichst frei aufgestellt werden. Aus diesem Grunde wurden die Messungen in einem Bodenraum des Instituts fortgesetzt. Die Apparatur fand in einem Zimmer mit Oberlicht, etwa 2 m unter dem Glasdach auf einem schweren Holztisch Aufstellung. Von den umgebenden Wänden bestanden nur zwei aus Mauerwerk und waren überdies etwa 2 m von den Endflächen der zylindrischen Ionisationskammer entfernt, so daß ihr Beitrag zum Nullgang durch Sekundärstrahlung und durch Stöße nur sehr klein sein mußte. Unter diesen Bedingungen konnten die Nullstöße im wesentlichen nur durch Ultrastrahlung in der Kammerwand ausgelöst werden. Die geringen Raumtemperaturschwankungen (1 bis 2^0 am Tage) übten keinerlei bemerkbaren Einfluß auf die Messungen aus, da auch hier die Spannungen durch Normalelemente gegeben wurden. Die Intensität der Gesamtstrahlung betrug hier ohne Abschirmung, aber mit der schwachen Eisenkonstruktion zur Aufnahme der Stoßstrahler, 13,0 Ionenpaare/cm^3 · sec bei 2 kg/cm^2 CO_2 (im Keller betrug sie ohne Panzer

[1]) C. G. Montgomery, Phys. Rev. **44**, 779, 1933. — [2]) E. G. Steinke, A. Gastell und H. Nie, Naturwissensch. **21**, 898, 1933.

18 Ionen/cm³ · sec). Davon dürften 5,7 Ionenpaare/cm³ · sec der Ultrastrahlung und 6,6 Ionenpaare Radiumstrahlung bei einem Restgang[1]) von 0,7 Ionen zuzuschreiben sein. Auch hier unter günstigster Aufstellung war der Nullgang noch groß: er betrug 0,52 St/h.

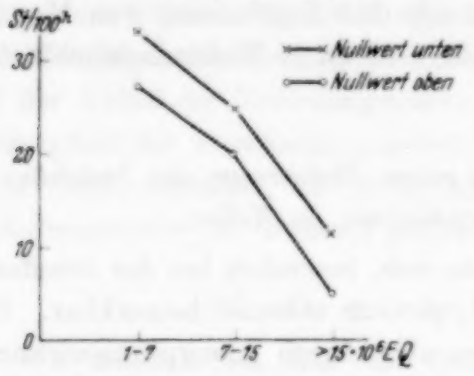


Fig. 7. Stoßgrößenverteilung des Nullgangs unten (im Keller) und im Bodenraum des Instituts.

Einen Vergleich der Nullgangsverteilungskurven zeigt Fig. 7. Es sind zur besseren Übersicht für die beiden Meßreihen oben und unten die Stoßhäufigkeiten in drei Größenklassen: 1 bis 7, 7 bis 15 und $>15 \cdot 10^6$ E.-Q. dargestellt. Es zeigt sich deutlich, daß die Sekundärstrahlung beim Nullgang im Keller in der größten Klasse 50% der Stöße hervorruft, für die Stöße 1 bis $7 \cdot 10^6$ E.-Q. sind es 18%, für 7 bis $15 \cdot 10^6$ E.-Q. 20%.

Wie schon erwähnt, nehmen die Stöße in der größten Klasse im Keller ab, wenn die Apparatur abgeschirmt wird. Es sei vorweggenommen, daß sich bei den Messungen oben gerade die umgekehrten Verhältnisse zeigen. Tabelle 4 gibt zum Vergleich das gesamte Zahlenmaterial.

Tabelle 4.

N_{beob}	Panzer	1—7		7—15		$>15 \cdot 10^6$ E.-Q.		Gesamt St/h
		N	$100 \cdot N/t$	N	$100 \cdot N/t$	N	$100 \cdot N/t$	
673	Allseitig unten	600	223	63	24,5	10	4	2,52
163	Pb-Streifen unten (20×160 cm²)	107	82	46	35	10	8	1,25
78	Nullwert unten	37	33	28	25	13	11,5	0,7
		korrig.						korrig.
443	Pb-Streifen oben (30×140 cm²)	245	53	102	25	39	9,7	0,87
271	Fe-Streifen oben	100	33	111	42	35	13,4	0,89
278	Al-Streifen oben	151	40	107	28	31	8,3	0,77
238	Nullwert oben	123	27	95	20	26	5,7	0,52

Wird im Bodenraum über die Kammer der Stoßstrahler in Form eines schmalen Streifens gelegt, so nehmen nicht nur die Stöße in den beiden ersten Klassen zu, sondern auch die größte Gruppe zeigt bei allen Meßreihen

[1]) Über seine Bestimmung siehe E. G. Steinke und H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 15, 1932.

eine Zunahme[1]). Eine Erklärung kann folgendermaßen gegeben werden: Die Sekundärstrahlung ist verhältnismäßig weich und wird ohne besonderen Stoßstrahler zusätzliche Stöße in allen Größenklassen geben, die in der Kammerwand ausgelöst werden. Wird nun der Stoßkörper über die Kammer gelegt, so entstehen jetzt die Stöße in den oberen Schichten des Stoßstrahlers, also in größerer Entfernung vom Ionisationsraum. Dadurch wird einerseits ein geringerer Winkel der Stoßgarbe erfaßt, andererseits müssen die ionisierenden Korpuskeln noch einen gewissen Weg im Strahler

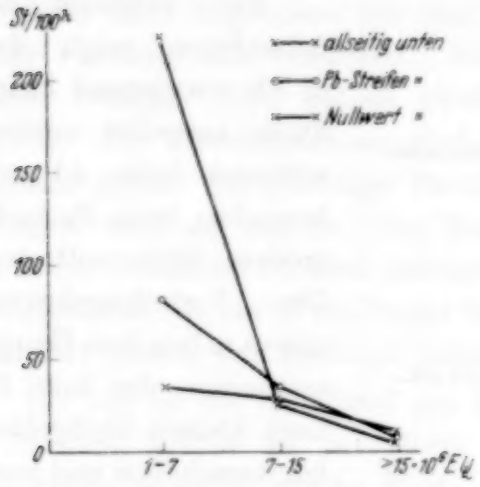


Fig. 8. Vergleich der Messungen im Keller des Instituts.

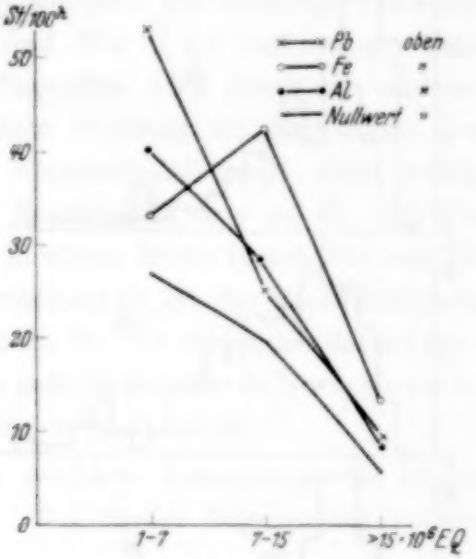


Fig. 9. Vergleich der Messungen im Bodenraum des Instituts.

zurücklegen und ein Teil von ihnen wird (durch Streuung und Absorption) nicht in die Kammer gelangen. Bei gepanzerter Apparatur werden also die zusätzlichen Stöße kleiner sein, und die größte Klasse der Stöße eine Abnahme zeigen (siehe Fig. 8). Die primäre Ultrastrahlung hingegen gibt auch noch in dickeren Schichten — bis zu 5 cm Pb — zu Stößen Anlaß. Wir werden also bei Stoßmessungen mit Ultrastrahlung auch in der größten Klasse noch eine Zunahme der Häufigkeit erhalten, wenn die Apparatur gepanzert wird (Fig. 9).

Bei vorhandener Sekundärstrahlung wird es daher nicht angängig sein, bei Messungen mit verschiedenen Panzern den Nullgang einfach zu subtrahieren. Es wird vielmehr für jede Panzerung vom Nullgang ein für jede Größenklasse verschiedener Bruchteil abzuziehen sein.

---

[1]) Diese zunächst überraschenden Resultate sind inzwischen mit einer anderen Apparatur von H. Nie bestätigt worden.

§ 5. *Verschiedene Materialien.*

Die Ausmaße des Stöße gebenden Materials — es wurde mit Pb, Fe und Al gemessen — betrugen hier $140 \times 30 \times 10$ cm³. Es wurden für jeden Stoßstrahler etwa 300 Stöße registriert. Eine Unterteilung der Meßreihen in zwei Teile zeigte eine gute Übereinstimmung der Hälften in sämtlichen Werten. In Fig. 10 sind die Stoßverteilungskurven für die verschiedenen Stoßstrahler zeichnerisch dargestellt. In die Bleikurve ist noch der Nullgang mit eingetragen.

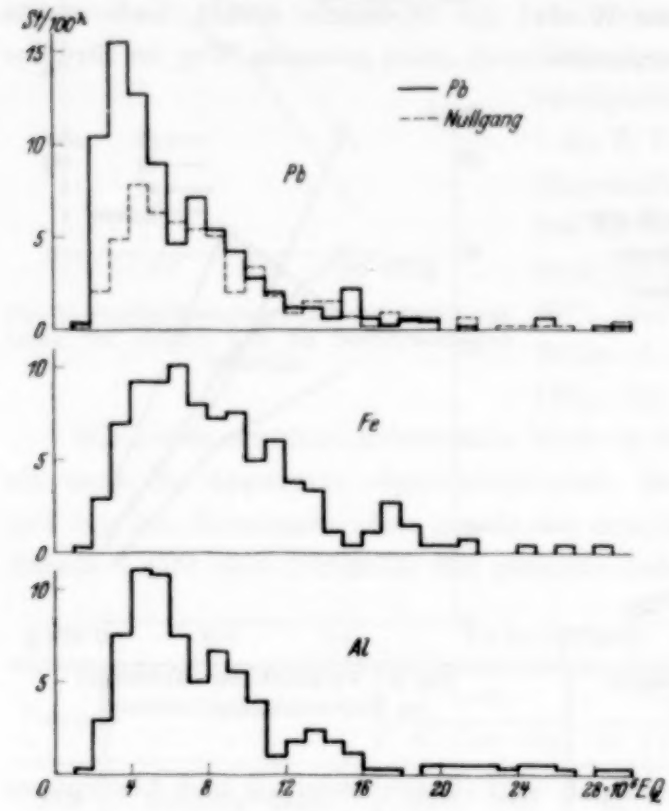


Fig. 10. Verteilungskurven für verschiedene Stoßstrahler.

Ein Vergleich der Schaulinien zeigt, daß in Pb vorwiegend kleine Stöße ausgelöst werden, während beim Al und besonders beim Fe mehr größere Stöße auftreten. Die Verteilungskurven zeigen neben dem Hauptmaximum, das beim Pb nach kleinen Stoßgrößen hin verschoben und beim Fe weit rechts liegt, noch mindestens eine Spitze, die allerdings nur angedeutet ist (etwa bei $7 \cdot 10^6$ E.-Q.). Man wird vermuten, daß sich die gemessenen Schaulinien aus mindestens zwei Kurven zusammensetzen. Der weiter unten beschriebene große Barometereffekt gilt nur für Stöße $< 7 \cdot 10^6$ E.-Q. und gibt dieser Annahme eine größere Wahrscheinlichkeit.

In der folgenden Tabelle 5 ist der Nullgang, der zum mindesten zum Teil mit gemessen wird, unter allem Vorbehalt von den Stoßhäufigkeiten für die einzelnen Materialien abgezogen. Die eventuell auftretende Veränderung des Nullganges, die unkontrollierbar ist, bleibt unberücksichtigt.

Tabelle 5.

	St/h
10 cm Pb	0,33
10 cm Fe	0,35
10 cm Al	0,23

Pb und Fe geben ungefähr die gleiche, Al etwas geringere Stoßhäufigkeit.

Messungen von Nie (l. c.) mit verschiedenen Panzerstärken zeigen, daß bis zu etwa 5 cm Pb und 8 cm Fe ein Ansteigen der St/h zu beobachten ist. Bei größeren Dicken erfolgt dann ein Absinken entsprechend dem Absorptionskoeffizienten der auslösenden Strahlung. Es wird also bei meinen Messungen mit Blei der Höchstwert bereits überschritten sein; bei Eisen ist er gerade, bei Aluminium vermutlich noch nicht erreicht und kann vielleicht den Eisen- und Bleiwert überschreiten.

Messungen für verschiedene Stoßstrahler in Streifenpackung sind von anderen Forschern noch nicht ausgeführt worden. Für allseitige Packung sind Resultate von Messerschmidt[1]) und Nie (l. c.) vorhanden. Ein Vergleich ihrer Ergebnisse mit den vorliegenden wird durch die andersartige Packung sehr erschwert. Außerdem stimmen die Ergebnisse der beiden Forscher trotz nahezu gleicher Anordnungen noch nicht völlig überein. Bei Streifenpackung sind die Stoßhäufigkeiten in Fe und Pb ungefähr gleich. Bei allseitiger Packung in 10 cm Dicke findet Nie aus Pb geringere St/h als aus Fe. Bei Messerschmidt ist die Stoßhäufigkeit bei 20 cm Panzer im Pb auch geringer als im Fe. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß Nie bei 20 cm Panzer für Fe zufällig dieselbe St/h wie Messerschmidt findet, sein Bleiwert jedoch um 40% abweicht.

Bei mir ist die im Mittel pro Stoß gebildete Ionenmenge bei 10 cm Fe-Packung größer als bei 10 cm Pb. Nie findet dagegen bei beiden Materialien ungefähr gleiche Werte.

Zur Erklärung dieser Unterschiede müssen noch die Ergebnisse weiterer Untersuchungen abgewartet werden. Besonders dürften Messungen über den Öffnungswinkel der Stoßgarbe bei verschiedenen Materialien, wie sie im hiesigen Institut vorbereitet werden, zur Klärung beitragen.

§ 6. Schwankungen der Stoßhäufigkeit.

a) Barometereffekt (BE.)[2]). Bei einer Auftragung der Stoßhäufigkeit als Funktion des Luftdruckes zeigte sich ein abnorm hoher Barometereffekt. Fig. 11 zeigt die Abhängigkeit z. B. für die Panzerung mit dem Pb-Streifen in Tageswerten. Die Ordinate gibt die Stoßhäufigkeit in logarithmischem Maße, die Abszisse den Luftdruck wieder. Zu der Darstellung sind 22 Tage mit im Mittel 15 Stößen pro Tag verwendet worden. In diesem Schaubild wird die Abhängigkeit linear, und die Neigung der

[1]) W. Messerschmidt, Phys. ZS. **34**, 897, 1933. — [2]) E. G. Steinke, A. Gastell und H. Nie, Naturwissensch. **21**, 560, 1933; **21**, 898, 1933; später auch W. Messerschmidt, Vortrag Physikertagung 1934.

Kurve $\frac{\mathrm{d} \ln \mathrm{St/h}}{\mathrm{d}h} \cdot 100$ gibt mir direkt den Barometereffekt in Prozent wieder. Er ist für die Stöße unerwartet hoch mit 3,5% pro mm Hg für Pb, also etwa 7 mal größer als der mittlere BE. für die Ultrastrahlung im Meeresniveau. Die Korrelationsrechnung[1]), die eine genaue numerische Berechnung des BE. gestattet, ergab einen BE. von $3{,}2\% \pm 0{,}5\%$ mit einem Korrelationskoeffizienten von $0{,}66 \pm 0{,}1$. Es mußte die Rechnung, da

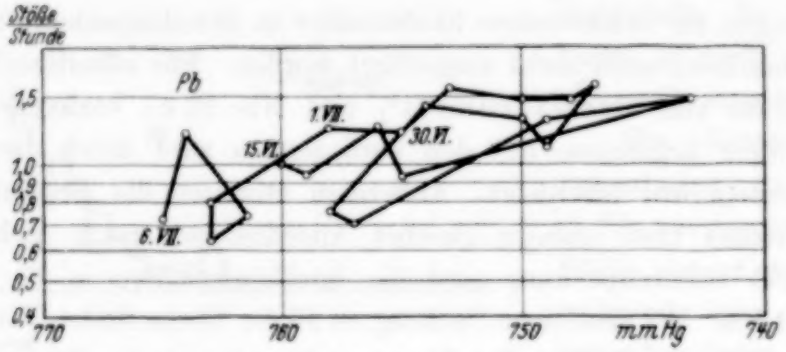


Fig. 11. Abhängigkeit der Stoßhäufigkeit vom Luftdruck während 22 aufeinander folgender Tage.

die Ansätze von Corlin nur für lineare Abhängigkeit gelten, nicht mit den Werten selbst, sondern mit ihren Logarithmen ausgeführt werden.

Tabelle 6 zeigt, allerdings mit ziemlich großen Fehlergrenzen, die gefundenen BE. für die verschiedenen Materialien:

Tabelle 6.

Panzerung	BE.	Panzerung	BE.
Blei	$(3{,}2 \pm 0{,}5)\%$	Aluminium . . .	3 etwa $\pm 1\%$
Eisen	$(3 \pm 1)\%$	Nullwert	2,5 etwa $\pm 1\%$

Die geringfügige Verschiedenheit des BE. in obigen vier Fällen ist nur scheinbar und findet ihre Erklärung in der bemerkenswerten Tatsache, daß bei einer Unterteilung der Stöße in drei verschiedene Größenklassen 1—7, 7—15 und $> 15 \cdot 10^6$ E.-Q. *sich nur die Gruppe der kleinsten Stöße als luftdruckabhängig erwies.* In Fig. 12 ist als Beispiel die Stoßhäufigkeit für Blei in den drei Größenklassen als Funktion des Barometerstandes aufgetragen. Es ist dazu in jeder einzelnen Klasse die Stoßhäufigkeit sämtlicher Stöße, die in einem Luftdruckgebiet von 5 mm Hg registriert wurden, zu einem Punkt zusammengefaßt. Die horizontalen Striche geben die

[1]) A. Corlin. ZS. f. Phys. **50**. 808. 1928.

Größe des Luftdruckintervalls, die Punkte bzw. Kreuze seinen Schwerpunkt und die beistehenden Zahlen die Anzahl der darin vereinigten Stöße wieder.

Aus der Darstellung ergibt sich für die kleinste Gruppe von $1—7 \cdot 10^6$ *E.-Q. ein BE. von 5,4%. Für die beiden anderen Gruppen ist keinerlei Abhängigkeit festzustellen.* Dieselbe Untersuchung für die anderen Meßreihen ausgeführt, zeigte das gleiche Ergebnis: Nur die kleinen Stöße waren abhängig und lieferten innerhalb der Meßgenauigkeit denselben Wert von etwa $(5{,}4 \pm 1)\%$. Da nun bei den einzelnen Stoßstrahlern verschieden viel kleine Stöße auftreten, erklärt sich der geringe Unterschied im BE. der Gesamtzahl der Stöße für die einzelnen Absorber.

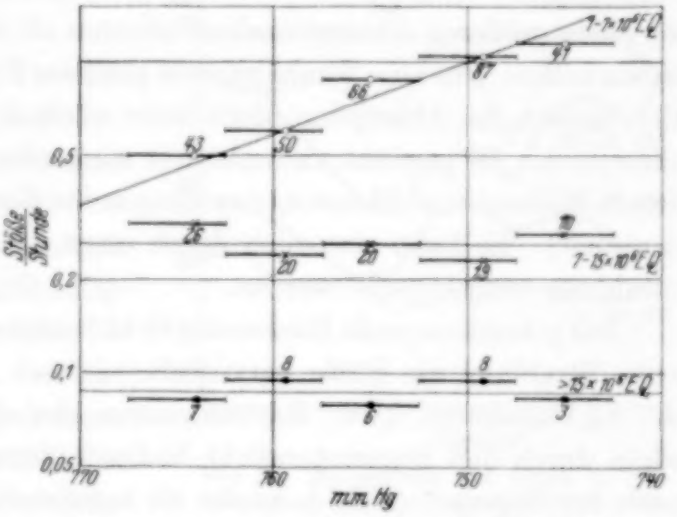


Fig. 12. Barometereffekt für verschiedene Stoßgrößenklassen.

Wenn nur die kleinen Stöße den BE. zeigen, so muß die mittlere Stoßgröße auch ihren Wert mit dem Luftdruck ändern. In der Tat zeigen graphische Darstellungen einen Effekt in der Größe von 1 bis 2% pro mm Hg.

Nachträglich wurden nun auch die ersten Meßreihen im Keller (Deckenäquivalent etwa $90\,g/cm^2$) auf BE. hin untersucht. Bei allseitiger Packung ist trotz genügend großer Luftdruckänderung keinerlei Effekt festzustellen. Die Messungen mit Streifenpackung und ohne Stoßstrahler konnten nicht verwendet werden, da sie zu geringe Barometerschwankung aufwiesen.

Über den BE. der Ionisationsstöße liegen noch keinerlei Arbeiten vor. Anläßlich eines Vortrages[1]) berichtet Messerschmidt, daß er ihn ebenfalls beobachtet hat. Verschiedene Forscher[2]) finden eine starke Zunahme der Stoßhäufigkeit mit der Höhe, ein Effekt, der wohl im gleichen Sinne zu deuten ist, daß ein Teil der Stöße durch eine leicht absorbierbare Strahlung ausgelöst wird[3]). Der aus dem BE. sich ergebende Absorptionskoeffizient ist so groß, daß er selbst durch die weichste aus Ionisationsmessungen er-

[1]) Physikertagung 1934. Im Referat nicht erwähnt. — [2]) A. H. Compton, Phys. Rev. **41**, 681, 1932. — [3]) Die Registrierungen von Hoffmann im hiesigen Institut und in Muottas Muraigl in 2500 m Höhe müßten bei ihrer Auswertung diesen Effekt ebenfalls zeigen.

schlossene Ultrastrahlungskomponente nach Regener kaum erklärt werden könnte, für die sich ein BE. von höchstens 1,5 % ergibt. Man könnte an eine Strahlungsart denken, die sehr weich ist, also einen BE. von 5 % zeigt, aber wenig oder gar nicht ionisiert, dagegen Stöße auslöst. Schwierigkeiten bereitet die Energie der Stöße, wenn sie von einer extrem weichen Strahlung ausgelöst werden sollen. Entweder muß die Energie aus dem getroffenen Kern selbst stammen — der Kerntreffer also nur auslösend wirken — oder es muß die Primärstrahlung große Energie mit starker Absorption vereinen. Im Sinne der letzteren Annahme deutet Bonner[1]) die starke Zunahme der Stöße mit der Höhe, indem er sie als Kerntreffer von Neutronen ansetzt, die einen größeren Absorptionskoeffizienten als die normale Ultrastrahlung haben sollen. Für eine Strahlung von gewisser Energie erfolgt nach neueren Ergebnissen die Absorption nicht mehr allein durch Streuung und Photoabsorption. Es gewinnt vielmehr mit steigender Energie die Schwächung durch Bildung von Elektronenzwillingen im Kernfeld eines Atoms an Bedeutung[2]). Es kann also auch durch einen derartigen Effekt eine weiche Strahlung vorgetäuscht werden.

Der gefundene große Barometereffekt besagt also nicht, daß eine energiearme Strahlung die Stöße hervorruft.

b) *Tageskurve.* Die Schwankungen der Stoßhäufigkeit sind nicht allein durch den Barometereffekt bedingt, denn eine Ordnung der Stöße nach der Tageszeit (MEZ.), zu der sie registriert wurden, gab das Bild der Fig. 13. Die Ordinate gibt die Anzahl der Stöße, die Abszisse die Tageszeit (MEZ.) an. Es konnte hier statt der eigentlich erforderlichen Stoßhäufigkeit die Anzahl der Stöße aufgetragen werden, da zur Darstellung nur voll gemessene Tage verwendet wurden (im ganzen 88 Tage). Fehlte aus irgendeinem Grunde eine Stunde, so wurde der ganze Tag zur Statistik nicht herangezogen. Der Wechsel der Registrierungen, der zweimal am Tage etwa 3 Minuten ausfallen ließ, erfolgte ganz unregelmäßig und konnte daher keinen Einfluß auf die Statistik ausüben.

Die unteren Schaulinien geben die Schwankungen der Stoßzahl für die einzelnen unabhängigen Meßreihen, der obere Kurvenzug die der Gesamtsumme, gebildet aus den Werten im Keller (allseitig) und den unter dem Dach (Streifenpackung + Nullwert) wieder. Es tritt bei allen Darstellungen ein scharfes Minimum um 10^h, ein schwächeres um 16^h und ein Maximum um Mitternacht auf. Die einzelnen Messungen sind über ein ganzes Jahr verteilt.

---

[1]) T. W. Bonner, Phys. Rev. **45**, 601, 1934. — [2]) F. Kunze, Phys. ZS. **34**, 849, 1933.

Der Mittelwert der Summenkurve, die in etwa 700 Beobachtungsstunden ermittelt wurde, liegt bei 123 Stößen mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 11. Die Differenz von Maximum und Minimum liegt mit 40 noch außerhalb des dreifachen mittleren Fehlers. Es sind also zum mindesten die Extrema um Mitternacht und am Vormittag als reell anzusehen. Die anderen Abweichungen vom Mittelwert erhalten durch ihr gleichzeitiges Auftreten in den verschiedenen voneinander unabhängigen Meßreihen eine große Wahrscheinlichkeit.

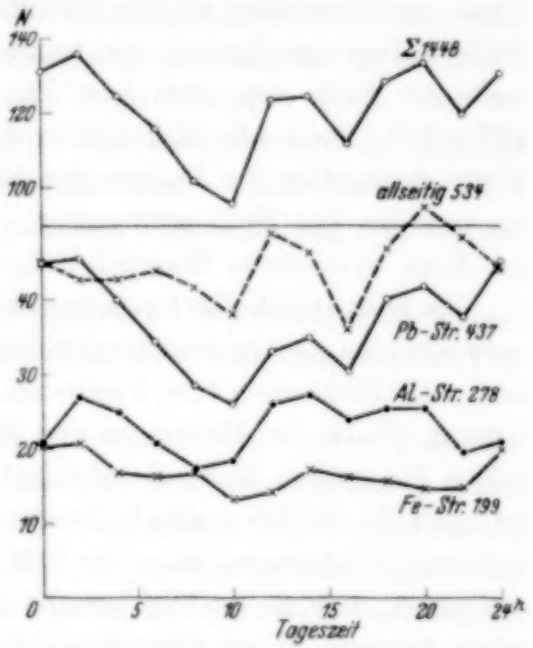


Fig. 13. Darstellung der Stöße in Abhängigkeit von der Tageszeit (MEZ.) für verschiedene Stoßstrahler.

Dieselbe Darstellung für einzelne Stoßgrößenklassen *ließ keinerlei Bevorzugung bestimmter Gruppen wie beim BE. hervortreten.*

Einwandfreie Beobachtungen des Tagesganges der Stoßhäufigkeit sind bis jetzt noch nicht bekannt. Hess[1]) schließt indirekt aus abnorm großen Schwankungen bei Intensitätsmessungen auf Stöße. Er errechnet daraus das Vorkommen von 116 Stößen, von denen 68 in der Nacht und 48 am Tage aufgetreten sein sollen[2]). Die Tageskurve für die Stöße zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der von Hess angegebenen MEZ.-Kurve der Ionisation. So tritt das Minimum um 10^h in beiden Darstellungen auf.

Eine Deutung für das Zustandekommen dieser Schwankung kann noch nicht gegeben werden; es könnte ein Einfluß der Sonne — es sei dahingestellt, welcher Art — vorliegen.

§ 7. Augenblicklicher Stand der Stoßforschung.

Die noch im Anfang stehende Forschung über die Entstehung und Natur der Stöße zeigt heute etwa folgendes Bild: Die Stöße werden durch

---

[1]) V. Hess, H. Graziadei und R. Steinmaurer, Wiener Sitzungsbericht **143**, [2a], 334, 1934. — [2]) Während in diesem Punkt Übereinstimmung vorhanden ist, stellt Hess bei seinen Messungen eine Abnahme der St/h fest, wenn die Kammer mit Panzer umkleidet wird. Dieser Unterschied ist vielleicht auf die nicht sehr große Genauigkeit seiner indirekten Methode zurückzuführen.

mindestens zwei Komponenten der Ultrastrahlung beim Durchgang durch Materie erzeugt. Auch ihre Sekundärstrahlung gibt zu Stößen Anlaß. Bonner[1]) hält die Stöße für Kerntreffer von Neutronen mit einem großen Absorptionskoeffizienten. Damit wird gleichzeitig der große BE. erklärt[2]), der eine leicht absorbierbare Strahlung fordert, die aber nicht „weich" im Sinne von energiearm zu sein braucht. Die größten von mir beobachteten Stöße haben eine Energie von mindestens $6 \cdot 10^9$ e-Volt. Aus der Reichweite der Stöße von etwa 5 cm Pb ergeben sich Energien von 10^{11} bis 10^{12} e-Volt, wenn alle Korpuskeln die gleiche Reichweite haben. Diese Werte übertreffen die Energie der härtesten Ultrastrahlungskomponenten um zwei bis drei Größenordnungen. Es kann jedoch bei der Stoßbildung der Kern wesentliche Energiebeiträge liefern.

Die hohe spezifische Ionisation führt zu dem Schluß, daß zu einem Stoß entweder eine geringe Anzahl schwerer bzw. mehrfach geladener Korpuskeln oder viele Elektronen bzw. Positronen gleichzeitig die Kammer durchsetzen müssen. Nach den Messungen von Montgomery[3]) dürfte die zweite Annahme die größere Wahrscheinlichkeit haben[4]). Der Vollständigkeit halber sei noch die Millikansche[5]) Deutung der Ionisationsstöße erwähnt, der annimmt, Elektronen seien im Feld der Ionisationskammer so weit beschleunigt, daß sie zu Stoßionisationen und damit zu den Stößen Anlaß geben können. Ganz abgesehen davon, daß in der benutzten Kammer wegen der dicken Mittelelektrode (Durchmesser = 18 mm) und der geringen Spannung (330 Volt) das Feld — selbst in der Nähe des Auffängers — zu schwach ist, Elektronen derart zu beschleunigen, ist diese Annahme mit den experimentellen Ergebnissen sämtlicher anderer Forscher unvereinbar[6]). Da sich bei Wilson-Kammeraufnahmen des öfteren der gleichzeitige Durchgang von vielen Elektronen (und Positronen) zeigt, liegt die Erklärung durch eine derartige Schauerbildung besonders nahe. Doch ist die Reichweite für Stöße etwa dreimal so groß wie die der Schauerteilchen. Dennoch hält Messerschmidt[7]) die Stöße für identisch mit den Schauern, die durch Aufspaltung einer Strahlung in Elektronenzwillinge erzeugt werden. Die verschiedene Reichweite erklärt er, wie auch andere Forscher, durch

---

[1]) T. W. Bonner, Phys. Rev. **45**, 601, 1934; siehe auch G. L. Locher, ebenda **44**, 779, 1933. — [2]) Siehe auch die Zunahme der Stoßhäufigkeit mit der Höhe, S. 431, Fußnote 2). — [3]) W. F. G. Swann u. C. G. Montgomery, Phys. Rev. **43**, 782, 1933; **44**, 52, 1933. — [4]) Die Erklärung von M. Delbrück (Nature **129**, 627, 1932) dürfte nach Kenntnis der Schauer wohl nicht zutreffen. — [5]) R. A. Millikan, C. D. Anderson und V. Neher, Phys. Rev. **45**, 141, 1934. — [6]) Siehe auch R. D. Benett, Phys. Rev. **45**, 491, 1934. — [7]) W. Messerschmidt, Phys. ZS. **34**, 897, 1933.

Einschalten eines Zwischenprozesses. Doch ergibt sich für Stöße ein Wirkungsquerschnitt von 10^{-31} cm², während Messungen von Rossi nach Bhabha[1]) nur 10^{-23} cm² ergeben. Die Zahl der Koinzidenzen gebenden Korpuskeln aus Blei, Eisen und Aluminium verhalten sich wie 4 : 2 : 1, während die Stoßhäufigkeiten für diese Stoffe viel geringere Unterschiede aufweisen. Ebenso zeigt der Abfall der Verteilungskurve für Stöße nach kleineren Ionenmengen hin, daß die Stöße kaum als Ausläufer der normalen Schauerverteilungskurve zu deuten sind, etwa besonders große und daher selten auftretende Garben darstellen. Es werden die Stöße vielmehr — darauf deutet auch der Barometereffekt hin — eine besondere Erscheinungsform der Wechselwirkung zwischen Ultrastrahlung und Materie darstellen.

Die weitere Klärung dieses in der Physik der Ultrastrahlung neuartigen Effektes kann erst durch weitere experimentelle und theoretische Forschungen gegeben werden.

Die Untersuchungen wurden auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. G. Steinke ausgeführt. Der Bau der Kompensationsanordnung wurde mit Institutsmitteln durchgeführt. Die verwendete Ionisationskammer, die Batterien (400 Volt Normalelemente), das photographische Papier und das Panzermaterial wurden teils aus Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft, teils durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft angeschafft.

Für alle diese Unterstützungen sei an dieser Stelle vielmals gedankt.

Die Arbeit wurde im Januar 1935 abgeschlossen. Aus äußeren Gründen konnte ihre Veröffentlichung nicht früher erfolgen.

Königsberg i. Pr., I. Physikalisches Institut, Juli 1935.

[1]) H. J. Bhabha, ZS. f. Phys. **86**, 120, 1933.

Längsschwingungen von rechteckigen Quarzplatten.

Von **V. Petržílka** in Prag.

Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1935.)

Es werden drei Arten von Schwingungen, die entweder in Richtung der einen Kante, oder in Richtung der anderen Kante, oder in Richtung der beiden Kanten gleichzeitig erfolgen, an rechteckigen, senkrecht zur optischen Achse geschliffenen Quarzplatten untersucht und mit den theoretischen Ergebnissen verglichen.

In zwei früheren Arbeiten[1]) habe ich die Längsschwingungen von kreisförmigen Turmalinplatten und Quarzplatten untersucht und in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Loveschen[2]) Theorie gefunden. Die vorliegende Arbeit soll die erwähnten Versuche durch die Untersuchung von Längsschwingungen an rechteckigen, senkrecht zur optischen Achse geschliffenen Quarzplatten ergänzen. Solche Platten verhalten sich nämlich wie isotrope Platten, weil in der senkrecht zur optischen Achse liegenden Ebene der Elastizitätsmodul E und die Poissonsche Konstante σ konstant sind. Diese Tatsache erlaubt eine einfache Aufstellung der Differentialgleichungen, durch welche die Schwingungen von rechteckigen Platten beschrieben sind, und ermöglicht ihre explizite Lösung. Diese Gleichungen wurden in ganz allgemeiner Form von Voigt[3]) aufgestellt, von Lissütin[4]) für senkrecht zur optischen Achse geschliffene Quarzplatten nochmals abgeleitet und gelöst; sie sind identisch mit den Gleichungen der Dörfflerschen[5]) Arbeit und lassen sich selbstverständlich auch in die Gleichungen von Love[2]) überführen.

Nach den theoretischen Ergebnissen können die rechteckigen, senkrecht zur optischen Achse geschliffenen Quarzplatten drei Arten von Schwingungen ausführen: entweder in Richtung der einen Kante (Typus A), oder in Richtung der anderen Kante (Typus B), oder in Richtung der beiden Kanten gleichzeitig (Typus C). Alle diese drei Schwingungsarten wurden an rechteckigen Quarzplatten gefunden; bei Schwingungen des Typus C ließ sich wenigstens die Grundfrequenz mit Sicherheit feststellen.

---

[1]) V. Petržílka, Ann. d. Phys. (5) **15**, 881, 1932; (5) **23**, 156, 1935. — [2]) A. E. Love, A. Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, Cambridge 1927. — [3]) W. Voigt, Lehrbuch d. Kristallphysik, S. 361, Gleichung (687) und S. 698, Gleichung (401), Leipzig 1910. — [4]) A. Lissütin, ZS. f. Phys. **59**, 265, 1930; **69**, 850, 1931. — [5]) H. Dörffler, ZS. f. Phys. **63**, 30, 1930.

1. Versuchsplatten und Versuchsanordnung.

Bei den Versuchen wurden neun rechteckige Quarzplatten verwendet; ihre Abmessungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Alle diese Platten sind so geschliffen, daß ihre Ebene senkrecht zur optischen Achse

Tabelle 1.

Quarzplatte	Kante $2a$ in cm	Kante $2b$ in cm	a/b	Dicke in mm	Lage der elektrischen Achse P
I	0,998	0,997	1	$0{,}57_5$	$P \perp 2b$
II	2,005	2,007	1	1,05	$P \perp 2b$
III	2,528	2,528	1	$1{,}98_5$	$P \perp 2b$
IV	2,606	1,303	2	2,00	$P \perp 2b$
V	3,005	1,495	2	2,00	$P \perp 2b$
VI	3,408	1,708	2	$2{,}00_3$	$P \perp 2b$
VII	3,566	1,783	2	3,07	$P \perp 2a$
VIII	2,429	1,619	3/2	2,99	$P \perp 2a$
IX	2,359	1,566	3/2	2,99	$P \perp 2b$

steht und eine der elektrischen Achsen zu der einen oder anderen Kante senkrecht ist. Weil in dieser Ebene der Elastizitätsmodul konstant und zwar gleich [1])

$$E = \frac{1}{s_{11}} = 7{,}862 \cdot 10^{11} \text{ (in cm g sec-System)} \tag{1}$$

ist, so verhalten sich solche Platten mit Rücksicht auf die Schwingungen in ihrer Ebene ebenso wie eine isotrope Platte. Auch die Poissonsche Konstante σ hat in der Plattenebene einen konstanten Wert [2])

$$\sigma = -\frac{s_{12}}{s_{11}} = 0{,}130. \tag{2}$$

Zur Berechnung der Frequenzen wurde für das spezifische Gewicht des Quarzes der Wert

$$\varrho = 2{,}65 \text{ g/cm}^3 \tag{3}$$

angenommen. Zur piezoelektrischen Anregung wurden zwei Belegungen verwendet, zwischen welchen die Quarzplatte so angeordnet wurde, daß die elektrische Achse senkrecht zu den Belegungen stand. Die Elektroden wurden parallel zum Schwingungskreis eines kleinen, selbsterregten Senders (mit der Röhre RE 134 oder RS 241) geschaltet. Die Knotenlinien wurden durch Aufstreuen von Bärlappsamen auf die schwingenden Platten ausgebildet, die Frequenz wurde mit einem Wellenmesser auf $1\,^0/_{00}$ genau gemessen.

---

[1]) E. Giebe u. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. (5) **18**, 456, 1933. — [2]) E. Giebe u. E. Blechschmidt, ebenda, S. 417; R. B. Wright u. D. M. Stuart, Bur. of Stand. Journ. of Res. **7**, 519, 1931.

2. Differentialgleichungen von Längsschwingungen.

Die Differentialgleichungen für die Längsschwingungen von Platten, die aus Kristallen in beliebiger Richtung ausgeschliffen sind, findet man schon in Voigts „Lehrbuch der Kristallphysik", S. 698, Gleichung (401) bzw. S. 687, Gleichung (361) in der Form

$$\left.\begin{aligned}
\varrho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \gamma_{11}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \gamma_{66}\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2\gamma_{16}\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y} + \gamma_{16}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \gamma_{26}\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\\
&\quad + (\gamma_{12}+\gamma_{66})\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y},\\
\varrho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \gamma_{16}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \gamma_{26}\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + (\gamma_{12}+\gamma_{66})\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y} + \gamma_{66}\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\\
&\quad + \gamma_{22}\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + 2\gamma_{26}\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y},
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

wobei u und v die Komponenten des Vektors der elastischen Verschiebung bedeuten. Die Konstanten γ_{ik} hängen mit den Moduln s_{ik} durch die Gleichungen [1])

$$\left.\begin{aligned}
&\pi\gamma_{11} = s_{22}s_{66} - s_{26}^2, \quad \pi\gamma_{22} = s_{11}s_{66} - s_{16}^2, \quad \pi\gamma_{66} = s_{11}s_{22} - s_{12}^2,\\
&\pi\gamma_{12} = s_{16}s_{26} - s_{12}s_{66}, \quad \pi\gamma_{16} = s_{12}s_{26} - s_{22}s_{16}, \quad \pi\gamma_{26} = s_{12}s_{16} - s_{11}s_{26},\\
&\pi = s_{11}s_{22}s_{66} - (s_{11}s_{26}^2 + s_{22}s_{16}^2 + s_{66}s_{12}^2) + 2\,s_{12}s_{16}s_{26}
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

zusammen. Wir wollen uns in der vorliegenden Arbeit mit dem einfachsten Fall, nämlich mit den Längsschwingungen von Quarzplatten, die senkrecht zur optischen Achse geschliffen sind, beschäftigen. Für diesen Fall gilt nach Voigt [2])

$$s_{11} = s_{22}, \quad s_{66} = 2(s_{11} - s_{12}), \quad s_{16} = s_{26} = 0 \quad (6)$$

und infolgedessen

$$\left.\begin{aligned}
&\gamma_{11} = \gamma_{22} = \frac{s_{11}s_{66}}{\pi}, \quad \gamma_{66} = \frac{s_{11}^2 - s_{12}^2}{\pi}, \quad \gamma_{12} = -\frac{2\,s_{12}(s_{11} - s_{12})}{\pi},\\
&\pi = s_{66}(s_{11}^2 - s_{12}^2), \quad \gamma_{16} = \gamma_{26} = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Die Moduln s_{11} und s_{12} lassen sich noch mit Hilfe der Gleichungen

$$E = \frac{1}{s_{11}}, \quad \sigma = -\frac{s_{12}}{s_{11}} \quad (8)$$

durch den Elastizitätsmodul E [3]) und durch die Poissonsche Konstante σ [4]) ausdrücken, so daß

$$\gamma_{11} = \frac{E}{1-\sigma^2}, \quad \gamma_{12} = \frac{\sigma E}{1-\sigma^2} \quad (9)$$

gilt.

---

[1]) W. Voigt, Lehrbuch d. Kristallphysik, S. 683, Gleichung (337). Leipzig 1910. — [2]) W. Voigt, ebenda, S. 583. — [3]) W. Voigt, ebenda, S. 750. — [4]) R. B. Wright u. D. M. Stuart, Bur. of Stand. Journ. of Res. **7**, 519, 1931.

Die Grundgleichungen (4) lassen sich also für eine senkrecht zur optischen Achse geschliffene Platte in der Form

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varrho}{\gamma_{11}}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{2}\left(1-\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{11}}\right)\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{1}{2}\left(1+\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{11}}\right)\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y},\\ \frac{\varrho}{\gamma_{11}}\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \frac{1}{2}\left(1-\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{11}}\right)\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1}{2}\left(1+\frac{\gamma_{12}}{\gamma_{11}}\right)\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y}, \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

oder nach Gleichung (9) folgendermaßen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varrho\,(1-\sigma^2)}{E}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{2}(1-\sigma)\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{1}{2}(1+\sigma)\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y},\\ \frac{\varrho\,(1-\sigma^2)}{E}\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \frac{1}{2}(1-\sigma)\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1}{2}(1+\sigma)\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

darstellen. Diese Gleichungen sind mit den von Love[1]) abgeleiteten Gleichungen identisch. Die Längsschwingungen senkrecht zur optischen Achse geschliffener Quarzplatten werden also durch die Differentialgleichungen von isotropen Platten beschrieben. Die Gleichungen von Voigt[2]) wurden zwar unter Voraussetzung, daß die Grenzkurve der Platten keine Ecken hat, abgeleitet, in erster Annäherung aber können sie zur Lösung dieses Problems herangezogen werden. Man kann leicht zeigen, daß die Voigtschen Gleichungen nicht nur mit den Loveschen, sondern auch mit den Lissütinschen Gleichungen identisch sind. Lissütin[3]) ist unter der Voraussetzung, daß die Mittelwerte der elastischen Spannungen in Richtung der Z-Achse gleich Null sind, zu den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \varrho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= (\lambda'+2\mu')\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \mu'\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + (\lambda'+\mu')\frac{\partial^2 v}{\partial x\,\partial y},\\ \varrho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \mu'\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + (\lambda'+2\mu')\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + (\lambda'+\mu')\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y} \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

gekommen, wobei

$$\mu' = \frac{1}{2}\left(c_{11}-c_{12}-\frac{2c_{14}^2}{c_{44}}\right), \quad \lambda' = \left(c_{12}-\frac{c_{13}^2}{c_{33}}+\frac{c_{14}^2}{c_{44}}\right)$$

---

[1]) A. E. Love, A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, S. 497. Cambridge 1927. — [2]) W. Voigt, Lehrbuch d. Kristallphysik, S. 682. Leipzig 1910. — [3]) A. Lissütin, ZS. f. Phys. **59**, 265, 1930; **69**, 850, 1931.

ist. Weil c_{ik} mit s_{ik} nach Voigt[1]) durch die Gleichungen

$$c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{s}, \qquad c_{11} - c_{12} = \frac{s_{44}}{s'},$$

$$c_{13} = -\frac{s_{13}}{s}, \qquad c_{14} = -\frac{s_{14}}{s'},$$

$$c_{33} = \frac{s_{11} + s_{12}}{s}, \qquad c_{44} = \frac{s_{11} - s_{12}}{s'}$$

zusammenhängt, wobei

$$s = s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2, \quad s' = s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 2s_{14}^2$$

ist, so folgt auf Grund der Gleichung (8)

$$\left.\begin{aligned} \mu' &= \frac{1}{2}\frac{1}{s_{11} - s_{12}} = \frac{1}{2}\frac{E}{1+\sigma}, \\ \lambda' + \mu' &= \frac{1}{2}\frac{1}{s_{11} + s_{12}} = \frac{1}{2}\frac{E}{1-\sigma}, \\ \lambda' + 2\mu' &= \frac{s_{11}}{s_{11}^2 - s_{12}^2} = \frac{E}{1-\sigma^2}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Aus Gleichung (12) erhält man mit Hilfe dieser Beziehungen direkt die Gleichung (11).

In den oberen Ausführungen wurde gezeigt, daß man die theoretischen Ergebnisse der Gleichung (11) für die Längsschwingungen von isotropen Platten für die Untersuchung von Längsschwingungen senkrecht zur optischen Achse geschliffener Quarzplatten anwenden darf. Man kann die Gleichung (11) noch umformen

$$\left.\begin{aligned} \varrho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{E}{2(1+\sigma)}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) + \frac{E}{2(1-\sigma)}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right), \\ \varrho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \frac{E}{2(1+\sigma)}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right) + \frac{E}{2(1-\sigma)}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

und in der Vektorform

$$\varrho\frac{\partial^2 \mathfrak{s}}{\partial t^2} = M\,\Delta\mathfrak{s} + N\,\mathrm{grad}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{s} \tag{15}$$

schreiben, wenn wir den Vektor der elastischen Verschiebung mit $\mathfrak{s}$ bezeichnen und wenn wir

$$M = \frac{E}{2(1+\sigma)}, \quad N = \frac{E}{2(1-\sigma)} \tag{16}$$

[1]) W. Voigt, Lehrbuch d Kristallphysik, S. 752, Gleichung (460). Leipzig 1910.

setzen. Die Gleichung (15) unterscheidet sich aber nur in der Konstante von der Gleichung für die Schwingungen in einem unbegrenzten isotropen elastischen Medium, welche von Madelung zur Erklärung der Dörfflerschen[1]) Beobachtungen von Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Transversal und Biegungswellen angewendet wurde.

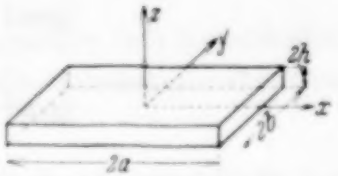


Fig. 1.

Wählt man das Koordinatensystem so, wie die Fig. 1 zeigt, und setzt man die Kanten einer rechteckigen Platte gleich $2a$ bzw. $2b$, so sind die Grenzbedingungen für die Längsschwingungen einer am Rande freien Platte durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} X_x &= (N+M)\frac{\partial u}{\partial x} + (N-M)\frac{\partial v}{\partial y} = 0, \\ X_y &= M\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) = 0, \end{aligned}\right\} \text{für } x = \pm a$$

$$\left.\begin{aligned} Y_y &= (N-M)\frac{\partial u}{\partial x} + (N+M)\frac{\partial v}{\partial y} = 0, \\ Y_x &= M\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) = 0 \end{aligned}\right\} \text{für } y = \pm b, \qquad (17)$$

gegeben.

Die Lösung des Gleichungssystems (14) und (17) wurde — wenigstens für die Schwingungen des Typus C — schon von Lissütin[2]) durchgeführt. Hier werden die für die experimentelle Untersuchung aller drei Schwingungsarten wichtigen Beziehungen angegeben.

Die Gleichungen (14) bzw. (15) mit den Grenzbedingungen (17) löst man durch den bekannten Ansatz

$$u = A\,X(x)\,Y(y)\,T(t), \quad v = B\,X(x)\,Y(y)\,T(t) \qquad (18)$$

und erhält man aus den Gleichungen (14)

$$A\varrho\frac{T''}{T} = MA\frac{X''}{X} + MA\frac{Y''}{Y} + NA\frac{X''}{X} + NB\frac{X_1'\,Y_1'}{X\,Y},$$

$$B\varrho\frac{T''}{T} = MB\frac{X_1''}{X_1} + MB\frac{Y_1''}{Y_1} + NB\frac{Y_1''}{Y_1} + NA\frac{X'\,Y'}{X_1\,Y_1}.$$

Setzt man

$$\left.\begin{aligned} \frac{T''}{T} &= -\omega^2, \quad \frac{X''}{X} = \pm\alpha^2, \quad \frac{Y''}{Y} = \pm\beta^2 \\ \text{und also auch} \quad \frac{X_1''}{X_1} &= \pm\alpha^2, \quad \frac{Y_1''}{Y_1} = \pm\beta^2, \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

[1]) H. Dörffler, ZS. f. Phys **63**, 30, 1930. — [2]) A. Lissütin, ebenda **59**, 265, 1930; **69**, 850, 1931.

so ist

$$\Delta \mathfrak{s} = (\pm \alpha^2 \pm \beta^2)\, \mathfrak{s}$$

$$(\text{grad div } \mathfrak{s})_x = u \frac{\alpha}{A} (\pm \alpha A \pm \beta B),$$

$$(\text{grad div } \mathfrak{s})_y = v \frac{\beta}{B} (\pm \beta B \pm \alpha A)$$

und die Lösung durch die Ausdrücke

$$u = A\, e^{\pm i\alpha x}\, e^{\pm i\beta y}\, e^{i\omega t}, \quad v = B\, e^{\pm i\alpha x}\, e^{\pm i\beta y}\, e^{i\omega t}$$

gegeben, wobei α oder β auch imaginär sein können.

Nehmen wir zuerst an, daß α und β reell sind, daß also in den Gleichungen (19) nur die negativen Vorzeichen gelten, dann ergibt sich

$$\Delta \mathfrak{s} = -(\alpha^2 + \beta^2)\, \mathfrak{s}, \tag{20}$$

$$(\text{grad div } \mathfrak{s})_x = -u \frac{\alpha}{A} (\alpha A \mp \beta B), \tag{21}$$

$$(\text{grad div } \mathfrak{s})_y = -v \frac{\beta}{B} (\beta B \mp \alpha A). \tag{22}$$

Die Gleichung (15) läßt sich dadurch erfüllen, daß man

$$\frac{\alpha}{A} (\alpha A \mp \beta B) = \frac{\beta}{B} (\beta B \mp \alpha A)$$

setzt; daraus ergeben sich zwei Werte für B/A

$$\left(\frac{B}{A}\right)_1 = \mp \frac{\beta}{\alpha}, \tag{23}$$

$$\left(\frac{B}{A}\right)_2 = \pm \frac{\alpha}{\beta}. \tag{24}$$

In den Gleichungen (23) und (24) gelten gleichzeitig die oberen oder die unteren Vorzeichen, je nachdem ob in den Gleichungen (21) und (22) das — oder +-Zeichen gilt.

Für $(B/A)_1 = \mp \beta/\alpha$ erhält man aus Gleichung (15)

$$\varrho \omega_1^2 = M (\alpha^2 + \beta^2) + N (\alpha^2 + \beta^2)$$

oder nach Gleichung (16)

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{E}{\varrho (1 - \sigma^2)}} (\alpha^2 + \beta^2). \tag{25}$$

Für $(B/A)_2 = \pm \alpha/\beta$ ergibt sich aus Gleichung (12)

$$\varrho \omega_2^2 = M (\alpha^2 + \beta^2)$$

oder nach Gleichung (16)

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{E}{2\varrho\,(1+\sigma)}}\,(\alpha^2+\beta^2). \tag{26}$$

Die Größen α und β sind noch aus den Grenzbedingungen (17) festzustellen.

Nach den bisherigen Ergebnissen lassen sich die Gleichungen (14) bzw. (15) durch die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} &u = A\,e^{i\omega_n t}\sin(\pm\alpha x \pm \beta y), \quad v = B\,e^{i\omega_n t}\sin(\pm\alpha x \pm \beta y)\\ &\text{oder}\\ &u = A\,e^{i\omega_n t}\cos(\pm\alpha x \pm \beta y), \quad v = B\,e^{i\omega_n t}\cos(\pm\alpha x \pm \beta y) \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

befriedigen, wobei die Größen A und B und die Frequenzen ω_1 bzw. ω_2 durch die Gleichungen (23), (24), (25), (26) gegeben sind. Weil diese Lösungen noch die Grenzbedingungen (17) erfüllen müssen, so sind sie nur auf alle möglichen Produkte der Kombinationen von sin bzw. cos des Argumentes αx bzw. βy begrenzt. Die endgültigen möglichen Lösungen sind also:

$$\left.\begin{aligned} u &= A\sin\alpha x\cos\beta y,\\ v &= B\cos\alpha x\sin\beta y, \end{aligned}\right\} \text{(I)} \qquad \left.\begin{aligned} u &= A\cos\alpha x\sin\beta y,\\ v &= B\sin\alpha x\cos\beta y, \end{aligned}\right\} \text{(II)}$$

$$\left.\begin{aligned} u &= A\cos\alpha x\cos\beta y,\\ v &= B\sin\alpha x\sin\beta y, \end{aligned}\right\} \text{(III)} \qquad \left.\begin{aligned} u &= A\sin\alpha x\sin\beta y,\\ v &= B\cos\alpha x\cos\beta y. \end{aligned}\right\} \text{(IV)}$$

Für diese Lösungen sind im weiteren aus den Grenzbedingungen (17) die Größen α und β ermittelt, und zwar für die beiden Frequenzen ω_1 und ω_2. Durch diese Untersuchung hat sich ergeben, daß drei Schwingungsarten, die wir im weiteren als Schwingungen des Typus A, B und C bezeichnen wollen, entstehen können.

3. *Schwingungen für die Frequenz* ω_1.

Für die Frequenz ω_1 können zwei Arten von Schwingungen entstehen: Schwingungen des Typus A in Richtung der Kante $2a$ und Schwingungen des Typus B in Richtung der Kante $2b$.

a) Schwingungen des Typus A. Auf Grund der einzelnen Lösungen läßt sich zeigen, daß Schwingungen entstehen können, die nur in Richtung einer Kante, z. B. der Kante $2a$, verlaufen.

Lösung I. Setzt man die Ausdrücke (I) in die Grenzbedingungen (17), so erhält man:

$$\frac{\partial u}{\partial a} + \sigma\frac{\partial v}{\partial y} = (\alpha A + \sigma\beta B)\cos\alpha a\cos\beta y = 0, \tag{28}$$

$$\frac{\partial v}{\partial b} + \sigma \frac{\partial u}{\partial x} = (\beta B + \sigma \alpha A) \cos \alpha x \cos \beta b = 0, \tag{29}$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial a} = -(\beta A + \alpha B) \sin \alpha a \sin \beta y = 0, \tag{30}$$

$$\frac{\partial u}{\partial b} + \frac{\partial v}{\partial x} = -(\beta A + \alpha B) \sin \alpha x \sin \beta b = 0. \tag{31}$$

Daraus folgt

$$\cos \alpha a = 0, \quad \alpha = (2p-1)\frac{\pi}{2a} = n\frac{\pi}{2a}, \quad p = 1, 2, 3, \ldots \tag{32}$$

$$\cos \beta b = 0, \quad \beta = (2q-1)\frac{\pi}{2b} = m\frac{\pi}{2b}, \quad q = 1, 2, 3, \ldots \tag{33}$$

Weil für die Lösung I in den Gleichungen (21) und (22) das untere Vorzeichen gilt, ergibt sich nach (23) $B/A = \beta/\alpha$ und aus der Gleichung (30) oder (31)

$$\beta = 0. \tag{34}$$

Die beiden Bedingungen (33) und (34) lassen sich nur dann vereinbaren, wenn b unendlich groß ist. Es können also *reine* Längsschwingungen in der Richtung der x-Achse

$$\left.\begin{aligned} v &= 0, & u &= A \sin \alpha x \sin \omega_1^{(n)} t, \\ \omega_1^{(n)} &= \sqrt{\frac{E}{\varrho(1-\sigma^2)}}\,\alpha, & \alpha &= (2p-1)\frac{\pi}{2a} = n\frac{\pi}{2a} \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

nur an den Platten entstehen, bei denen die Kante $2b$ unendlich groß ist, praktisch also bedeutend länger als die Kante $2a$ ist.

Die Knotenlinien sind Gerade, die parallel zur Kante $2b$ durch die Punkte verlaufen, wo

$$\sin \frac{(2p-1)\pi}{2a} x = 0, \quad x = \pm \frac{2ka}{2p-1}, \quad (-a < x < a), \quad k = 0, 1, \ldots \tag{36}$$

ist. Für die Grundfrequenz (erste Harmonische, $p = 1$) ist die Knotenlinie eine Gerade im Punkte $x = 0$, für die dritte Harmonische ($p = 2$), sind die Knotenlinien $x = 0, \pm 2a/3$ usw.

Es sind also durch die Gleichungen (35) und (36) die ungeraden Harmonischen der Schwingungen des Typus A beschrieben.

Lösung II. Für diese Lösung folgt aus den Grenzbedingungen (17)

$$u = 0, \quad v = 0;$$

diese Lösung ist also unmöglich.

Lösung III. Für die Lösung III erhält man folgende Grenzbedingungen:

$$\begin{aligned} -(\alpha A - \sigma\beta B)\sin\alpha a\cos\beta y &= 0,\\ (\beta B - \sigma\alpha A)\sin\alpha x\cos\beta b &= 0,\\ -(\beta A - \alpha B)\cos\alpha a\sin\beta y &= 0,\\ -(\beta A - \alpha B)\cos\alpha x\sin\beta b &= 0, \end{aligned}$$

aus welchen sich ergibt

$$\sin\alpha a = 0, \quad \alpha = \frac{2p\pi}{2a} = n\frac{\pi}{2a}, \tag{37}$$

$$\cos\beta b = 0, \quad \beta = (2q-1)\frac{\pi}{2b} = m\frac{\pi}{2b}. \tag{38}$$

Weil für diese Lösung $B/A = -\beta/\alpha$ ist, folgt daraus

$$\beta = 0. \tag{39}$$

Auch in diesem Falle können die beiden Beziehungen (38) und (39) nur dann gleichzeitig bestehen, wenn b unendlich groß ist.

Es können also reine Längsschwingungen in der Richtung der x-Achse

$$\left.\begin{aligned} v &= 0, & u &= A\cos\alpha x\sin\omega_1^{(n)}t,\\ \omega_1^{(n)} &= \sqrt{\frac{E}{\varrho(1-\sigma^2)}}\,\alpha, & \alpha &= \frac{2p\pi}{2a} = n\frac{\pi}{2a}, \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

an solchen Platten entstehen, bei denen b wieder größer als a ist. Die Knotenlinien sind Gerade, die parallel zur Kante b durch die Punkte verlaufen, wo

$$\cos\frac{2p\pi}{2a}x = 0, \quad x = \pm\frac{(2k+1)a}{2p}, \quad (-a < x < a), \quad k = 0,1,\ldots \tag{41}$$

ist. Für die zweite Harmonische ist $x = \pm a/2$ usw.

Lösung IV. Für diese Lösung ergibt sich ähnlich wie für die Lösung II

$$u = 0, \quad v = 0;$$

diese Lösung ist also auch unmöglich.

Auf Grund der oberen Ergebnisse kann man sagen: es können Längsschwingungen in Richtung der Kante $2a$ erregt werden, die desto vollkommener erfolgen, je größer das Verhältnis b/a ist. Die ungeraden Harmonischen sind durch die Gleichungen (35) und (36), die geraden durch die Gleichungen (40) und (41) gegeben.

Diese Ergebnisse wurden unter der Voraussetzung, daß die beiden Konstanten α und β reell sind, abgeleitet. Aber auch in dem Falle, daß man neben den trigonometrischen die hyperbolischen Funktionen in den Ansatz einführen würde, erhält man keine anderen Ergebnisse.

b) Schwingungen des Typus B. Auf dieselbe Weise wie im Falle a) kann man für die Schwingungen des Typus B zeigen, daß die Lösungen II und III zum gleichzeitigen Verschwinden der beiden Verschiebungskomponenten u und v führen.

Für die Lösung I ergeben sich die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} u &= 0, & v &= B \sin \beta y \sin \omega_1^{(m)} t, \\ \omega_1^{(m)} &= \sqrt{\frac{E}{\varrho (1-\sigma^2)}}\beta, & \beta &= (2q-1)\frac{\pi}{2b} = \frac{m\pi}{2b}, \\ & & q &= 1, 2, 3, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

durch welche die ungeraden Harmonischen mit den Knotenlinien

$$y = \pm \frac{2kb}{2q-1}, \quad (-b < y < b), \quad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{43}$$

charakterisiert sind. Durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} u &= 0, & v &= B \cos \beta y \sin \omega_1^{(m)} t, \\ \omega_1^{(m)} &= \sqrt{\frac{E}{\varrho (1-\sigma^2)}}\beta, & \beta &= 2q\frac{\pi}{2b} = \frac{m\pi}{2b}, \\ & & q &= 1, 2, 3, \ldots \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

mit den Knotenlinien

$$y = \pm \frac{(2k+1)b}{2q}, \quad (-b < y < b), \quad k = 0, 1, 2, \ldots, \tag{45}$$

die der Lösung IV entsprechen, sind die geraden Harmonischen gegeben. Diese Ergebnisse können wieder nur für den Fall abgeleitet werden, daß die Kante $2a$ unendlich groß ist, praktisch also größer als die Kante $2b$ ist. Die beiden Schwingungsarten A und B sind also theoretisch mutatis mutandis eine und dieselbe Schwingungsart.

Experimentell kann man die beiden Schwingungsarten realisieren unabhängig davon, ob $a/b \gtrless 1$ ist. Sowohl in der Frequenz als auch in den Knotenlinien zeigen sich in allen Fällen Abweichungen von der Theorie. Die Knotenlinien lassen sich nur sehr selten als Gerade ausbilden; immer entstehen auch zusätzliche Knotenlinien, die manchmal das ursprüngliche Bild sehr stören. Die Knotenlinien sind nicht nur von dem Verhältnis a/b abhängig, sondern bei demselben Kantenverhältnis sind sie auch von der Größe der Platte beeinflußt. Es wurden ähnliche Quarzplatten IV, V, VI (Tabelle 1) untersucht, und doch haben sich bei der Grundschwingung an jeder Platte andere Knotenlinien ausgebildet.

Die Längsschwingungen wurden erstens an der quadratischen Platte II, also für das Kantenverhältnis $a/b = 1$ untersucht. Die beobachteten und

nach der Formel (25) bzw. (35) oder (42) mit den Werten (1), (2), (3) berechneten Frequenzen sind in der Tabelle 2 eingetragen. Die Bezeichnungen n_{ber}, n_{beob} bedeuten

$$n_{ber} = \left(\frac{f_n}{f_1}\right)_{ber}, \quad n_{beob} = \left(\frac{f_n}{f_1}\right)_{beob}, \quad f = \frac{\omega}{2\pi}, \tag{46}$$

die Differenz δ wurde nach der Formel

$$\delta = \frac{f_{ber} - f_{beob}}{f_{beob}} \tag{47}$$

berechnet. Obwohl diese Platte von der Firma Zeiss auf 1 Minute genau senkrecht zur optischen Achse geschliffen wurde, konnte man doch nur die erste (Grundfrequenz) und die zweite Harmonische erregen, während die höheren Harmonischen sich nicht mit Sicherheit feststellen ließen. Bei einer quadratischen Platte sollten eigentlich die Schwingungen des Typus A bzw. B gleichzeitig entstehen. Bei der Grundfrequenz ($n = 1$) wurde wirklich nur eine einzige Schwingung mit den in Fig. 2 dargestellten Knotenlinien gefunden. Aber schon für $n = 2$ konnte man zwei Schwingungen

Tabell 2. Platte II.

n_{ber}	n_{beob}	f_{ber} in kHz	f_{beob} in kHz	δ in ‰	Typus	Figur
1	1,0	137,0	135,9	+ 8,1	A = B	2
2	2,016	274,0	274,0	0,0	A	—
2	2,016	274,0	274,0	0,0	B	—

Tabelle 3. Platte III. Schwingungen des Typus A.

n_{ber}	n_{beob}	f_{ber} in kHz	f_{beob} in kHz	δ in ‰	Figur
1	1,0	108,6	108,8	— 1,8	3
2	1,998	217,2	217,4	— 0,9	6
3	3,007	325,8	327,1	— 4,0	7
4	3,985	434,4	433,5	+ 2,1	—
5	4,992	543,0	543,1	— 0,2	8
6	5,966	651,6	649,1	+ 3,8	9

Tabelle 4. Platte III. Schwingungen des Typus B.

n_{ber}	n_{beob}	f_{ber} in kHz	f_{beob} in kHz	δ in ‰	Figur
1	1,0	108,6	108,8	— 1,8	3
2	2,024	217,2	222,3	— 22,9	4
3	3,042	325,8	330,9	— 15,0	—
4	4,042	434,4	439,7	— 12,0	5
5	5,036	543,0	547,8	— 8,8	—

bei sehr naheliegenden Frequenzen, die sich leider noch nicht mit dem verwendeten Wellenmesser getrennt beobachten ließen, feststellen. Ob das darauf zurückzuführen wäre, daß die Kanten 2 *a* und 2 *b* nicht genau gleich sind, ist schwer zu sagen, aber dasselbe wurde auch an der Platte III beob-

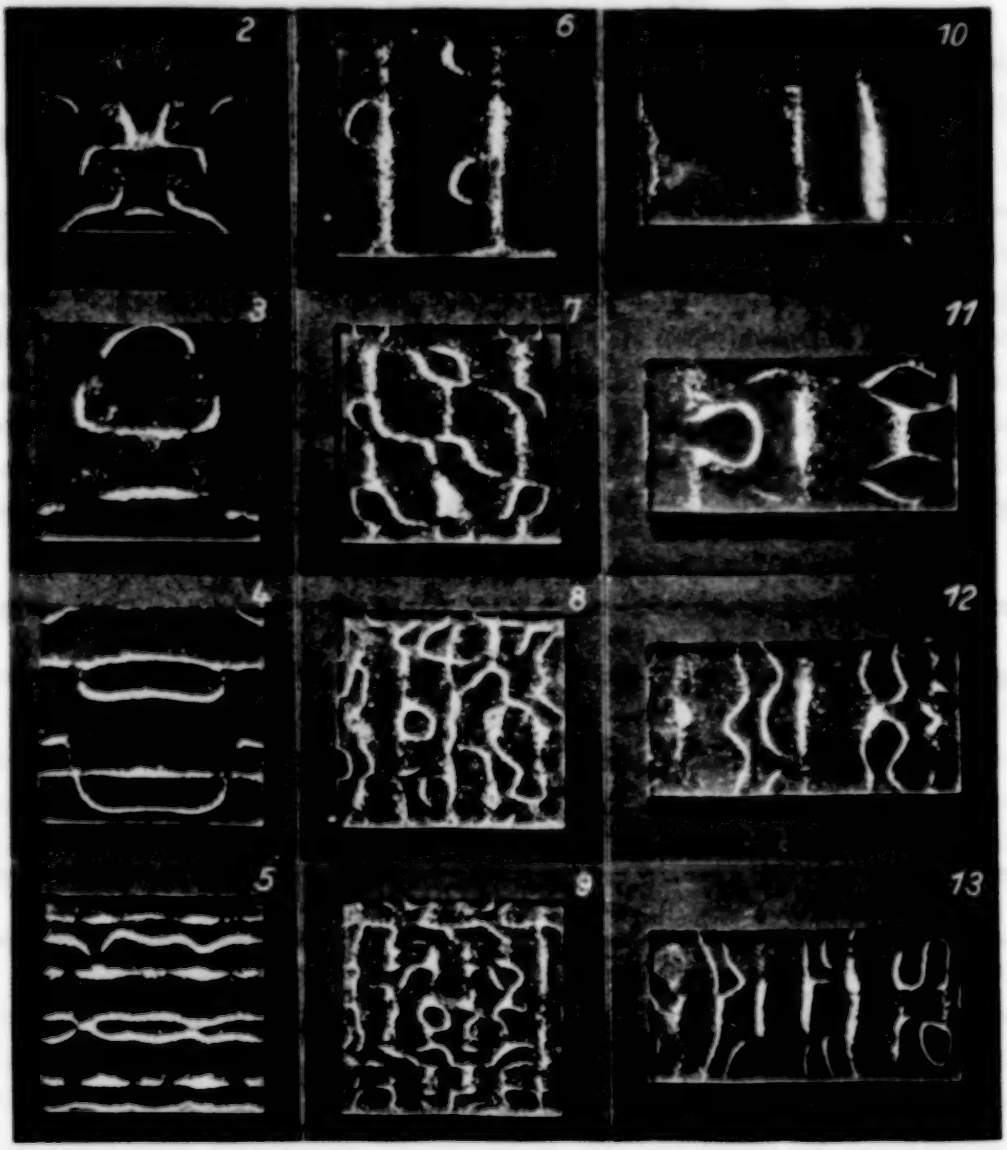


Fig. 2 bis 13. In den Bildern der quadratischen Platten ist die elektrische Achse parallel zur horizontalen Kante der Platten.

achtet, wie aus der Tabelle 3 und 4 zu ersehen ist. Es ist auch möglich, daß diese Tatsache dadurch verursacht ist, daß die Plattenebene nicht genau senkrecht zur optischen Achse steht, oder daß die Schwingungen durch die piezoelektrische Anregung beeinflußt sind. Bei den Schwingungen des Typus A zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beobachteten und be-

rechneten Frequenzen, während sich bei den Schwingungen des Typus B ein ziemlich großer Unterschied ergibt. Die Frequenzen der Harmonischen sind auch nicht genau die ganzzahligen Vielfachen der Grundfrequenz. Die Knotenlinien, d. h. die Geraden, sind an allen Figuren (mit Ausnahme der

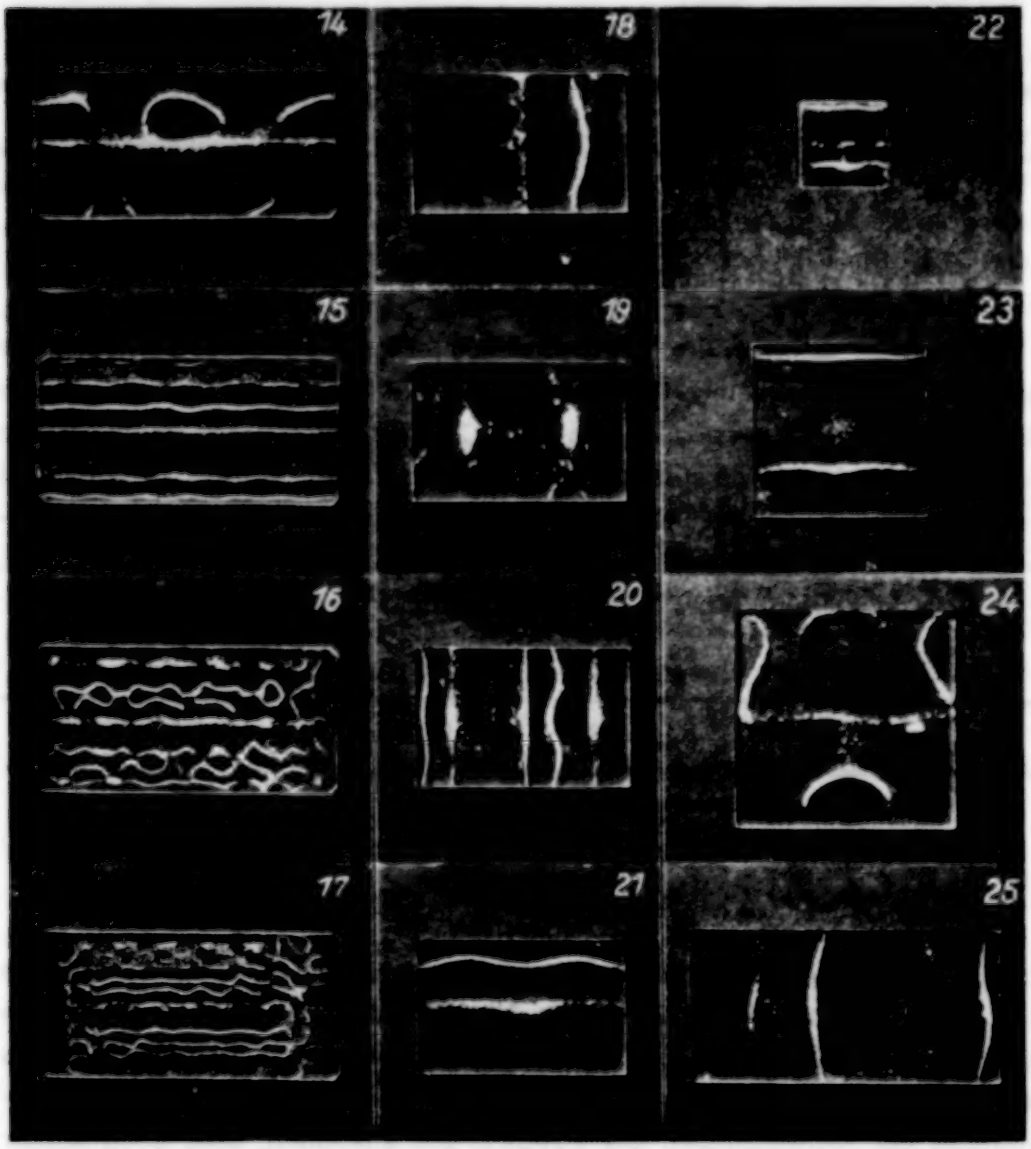


Fig. 14 bis 25. In den Bildern der quadratischen Platten ist die elektrische Achse parallel zur horizontalen Kante der Platten.

Fig. 3 für die Grundfrequenz) wenigstens angedeutet, aber immer noch durch zusätzliche Knotenlinien gestört.

Für das Verhältnis $a/b = 2$ ließen sich an der Platte VII die Schwingungen des Typus A bis zur siebenten Harmonischen erregen, obwohl die Kante $2a$ sogar größer als $2b$ war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5

zusammengestellt. Es war aber unmöglich, eine einzige gerade Harmonische zu erregen. Auch an dieser Platte zeigte sich bei der dritten und siebenten Harmonischen ein ziemlich großer Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Frequenzen, und dasselbe äußert sich auch in dem Frequenzverhältnis n_{beob}.

Tabelle 5. Platte VII. Schwingungen des Typus A.

n_{ber}	n_{beob}	f_{ber} in kHz	f_{beob} in kHz	δ in ‰	Figur
1	1,0	77,02	77,06	— 0,5	10
3	3,038	231,1	234,1	— 12,8	11
5	5,005	385,1	385,7	— 1,6	12
7	7,058	539,1	543,9	— 8,8	13

Die Schwingungen des Typus B ließen sich an dieser Platte wegen der ungünstigen Lage der elektrischen Achse nicht erregen. Deswegen wurde dazu die Platte VI verwendet, bei der $a > b$ ist und die elektrische Achse senkrecht zur Kante $2\,b$ steht. Auch an dieser Platte, wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, ließen sich nur die ungeraden Harmonischen erregen. Dasselbe, was oben über die Frequenzen und Knotenlinien gesagt wurde, gilt auch in diesem Falle.

Tabelle 6. Platte VI. Schwingungen des Typus B.

n_{ber}	n_{beob}	f_{ber} in kHz	f_{beob} in kHz	δ in ‰	Figur
1	1,0	160,8	163,8	— 18,7	14
3	2,960	482,4	484,9	— 5,2	15
5	4,979	804,0	815,7	— 14,3	16
7	6,838	1125,6	1120,4	+ 4,6	17

Endlich seien hier noch die Ergebnisse für das Kantenverhältnis $a/b = 3/2$ erwähnt. Wie aus den Fig. 18, 19, 20 für die Platte VIII und aus der Fig. 21 für die Platte IX ersichtlich ist, ließen sich die Knotenlinien (Gerade) sowohl für die Schwingungen des Typus A als auch für die Grundfrequenz der Schwingungen des Typus B gut ausbilden, aber doch immer sind sie von den zusätzlichen Knotenlinien begleitet. In der Frequenzdifferenz δ und dem Frequenzverhältnis n_{beob} zeigen sich aber bei Schwingungen der Platte VIII außerordentlich große Abweichungen (Tabelle 7).

Die Abweichungen, die sowohl in der Frequenz als auch in der Amplitude zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen an allen Platten hervortreten, weisen darauf hin, daß die Voraussetzungen der angenäherten Theorie durch eine senkrecht zur optischen Achse geschliffene

Tabelle 7. Platte VIII. Schwingungen des Typus A.

n_{ber}	n_{beob}	f_{ber} in kHz	f_{beob} in kHz	δ in ‰	Figur
1	1,0	113,1	109,0	+ 36,7	18
2	2,056	226,2	224,1	+ 9,4	19
3	8,047	339,3	332,0	+ 22,0	20

Quarzplatte von endlichen Abmessungen nur grob erfüllt sind, daß also an einer solchen Platte mit endlichen Abmessungen keine reine Längsschwingungen in Richtung der einen oder anderen Kante entstehen. Dasselbe gilt wegen der Unhomogenität des Elastizitätsmoduls um so mehr für die Längsschwingungen von senkrecht zur elektrischen Achse geschliffenen Quarzplatten, die in einer Reihe von umfangreichen Arbeiten ausführlich untersucht worden sind[1]).

4. Schwingungen für die Frequenz ω_2.

Bei dieser Schwingungsart, auf welche zum erstenmal Lissütin[2]) in der ersten von beiden zitierten Arbeiten theoretisch hingewiesen hat, erfolgen die Schwingungen unter gewissen Bedingungen gleichzeitig in Richtung der beiden Kanten $2a$ und $2b$. Bevor wir zur Nachprüfung dieses Ergebnisses übergehen werden, wollen wir die Bedingungen, unter welchen die Schwingungen des Typus C entstehen können, wiedergeben.

Lösung I. Für diese Lösung erhält man die Grenzbedingungen (28), (29), (30), (31), aus denen folgt

$$\cos \alpha a = 0, \quad \alpha = (2p-1)\frac{\pi}{2a}, \quad p = 1, 2, \ldots, \tag{48}$$

$$\cos \beta b = 0, \quad \beta = (2q-1)\frac{\pi}{2b}, \quad q = 1, 2, \ldots \tag{49}$$

Weil für diese Lösung in den Gleichungen (21) und (22) das untere Vorzeichen gilt, so ist $B/A = -\alpha/\beta$ und nach der Gleichung (30) bzw. (31)

$$\alpha^2 = \beta^2 \tag{50}$$

oder

$$\frac{2p-1}{a} = \frac{2q-1}{b}. \tag{51}$$

[1]) Handb. d. Experimentalphysik, **17**/1, 369, 1934; Zusammenstellung der betreffenden Literatur; R. Bechmann, ZS. f. Phys. **91**, 670, 1934. — [2]) A. Lissütin, ZS. f. Phys. **59**, 265, 1930; **69**, 850, 1931.

In diesem Falle erhält man also die Grundfrequenz und die ungeraden Harmonischen, die durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} u &= A \sin \alpha x \cos \alpha y \sin \omega_2 t, \quad v = -A \cos \alpha x \sin \alpha y \sin \omega_2 t \\ \omega_2 &= \sqrt{\frac{E}{\varrho (1+\sigma)}} (2p-1) \frac{\pi}{2a} = \sqrt{\frac{E}{\varrho (1+\sigma)}} (2q-1) \frac{\pi}{2b} \end{aligned}\right\} \quad (52)$$

beschrieben sind.

Lösung II. Aus den Grenzbedingungen ergibt sich ganz analogisch

$$\sin \alpha a = 0, \qquad \alpha = 2p \frac{\pi}{2a}, \quad p = 1, 2, 3, \ldots, \qquad (53)$$

$$\sin \beta b = 0, \qquad \beta = 2q \frac{\pi}{2b}, \quad q = 1, 2, 3, \ldots, \qquad (54)$$

$$\alpha^2 = \beta^2, \quad \frac{2p}{a} = \frac{2q}{b}. \qquad (55)$$

Man erhält also die geraden Harmonischen

$$\left.\begin{aligned} u &= A \cos \alpha x \sin \alpha y \sin \omega_2 t, \quad v = -A \sin \alpha x \cos \alpha y \sin \omega_2 t, \\ \omega_2 &= \sqrt{\frac{E}{\varrho (1+\sigma)}} 2p \frac{\pi}{2a} = \sqrt{\frac{E}{\varrho (1+\sigma)}} 2q \frac{\pi}{2b}. \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

Lösung III. Aus den Grenzbedingungen erhält man

$$\sin \alpha a = 0, \qquad \alpha = 2p \frac{\pi}{2a}, \qquad p = 1, 2, 3, \ldots, \qquad (57)$$

$$\cos \beta b = 0, \qquad \beta = (2q-1) \frac{\pi}{2b}, \quad q = 1, 2, 3, \ldots, \qquad (58)$$

$$\alpha^2 = \beta^2, \quad \frac{2p}{a} = \frac{2q-1}{b}. \qquad (59)$$

Für diese Lösung existieren nur solche Schwingungen, bei denen die gerade Harmonische der Schwingungen in Richtung der Kante $2a$ in der Frequenz gleich ist der ungeraden Harmonischen in Richtung der Kante $2b$:

$$\left.\begin{aligned} u &= A \cos \alpha x \cos \alpha y \sin \omega_2 t, \quad v = A \sin \alpha x \sin \alpha y \sin \omega_2 t, \\ \omega_2 &= \sqrt{\frac{E}{\varrho (1+\sigma)}} 2p \frac{\pi}{2a} = \sqrt{\frac{E}{\varrho (1+\sigma)}} (2q-1) \frac{\pi}{2b}. \end{aligned}\right\} \quad (60)$$

Lösung IV. Aus den Grenzbedingungen folgt

$$\cos \alpha a = 0, \quad \alpha = (2p-1) \frac{\pi}{2a}, \quad p = 1, 2, 3, \ldots, \qquad (61)$$

$$\sin \beta b = 0, \quad \beta = 2q \frac{\pi}{2b}, \qquad q = 1, 2, 3, \ldots, \qquad (62)$$

$$\alpha^2 = \beta^2, \quad \frac{(2p-1)}{a} = \frac{2q}{b}. \qquad (63)$$

Diese Lösung ist reziprok zur vorigen Lösung: es können nur solche Schwingungen entstehen, bei denen die Frequenz der ungeraden Harmonischen in Richtung $2a$ gleich der Frequenz der geraden Harmonischen in Richtung $2b$ ist:

$$\left.\begin{aligned} u &= A \sin \alpha x \sin \alpha y \sin \omega_2 t, \quad v = A \cos \alpha x \cos \alpha y \sin \omega_2 t, \\ \omega_2 &= \sqrt{\frac{E}{\varrho(1+\sigma)}}(2p-1)\frac{\pi}{2a} = \sqrt{\frac{E}{\varrho(1+\sigma)}}2q\frac{\pi}{2b}. \end{aligned}\right\} \quad (64)$$

Auf Grund der durch die Gleichungen (52), (56), (60) und (64) gegebenen Lösungen kann man zusammenfassend sagen:

Bei rechteckigen Quarzplatten können neben den Schwingungen des Typus A und B noch Schwingungen des Typus C entstehen, die in Richtung der beiden Kanten $2a$ und $2b$ gleichzeitig erfolgen, die aber nur an solchen Platten erzeugt werden können, bei denen das Kantenverhältnis gleich dem Verhältnis zweier ganzer Zahlen ist.

Weil es sich hier eigentlich um zwei Schwingungsarten, die gleichzeitig senkrecht zueinander verlaufen, handelt, sind die Knotenlinien nicht Gerade, wie bei der Frequenz ω_1, sondern Punkte, und zwar an den Stellen, wo gleichzeitig entweder sin oder cos des Argumentes αx bzw. βy gleich Null ist.

Es ist naheliegend, diese theoretischen Ergebnisse zuerst an quadratischen Platten experimentell zu untersuchen. Die Grundfrequenz dieser Schwingungsart wurde an Platten I, II und III, wie aus der Tabelle 8 ersichtlich ist, in guter Übereinstimmung gefunden. Aber an keiner von diesen Platten gelang es, die oberen Harmonischen zu erregen. Die Knotenlinie sollte bei der Grundfrequenz ein Punkt in der Mitte der Platte bilden. Man sieht zwar an den Fig. 22, 23 und 24, daß die Mitte der Platten wirklich in Ruhe geblieben ist, daß aber immer noch zusätzliche Knotenlinien aufgetreten sind.

Für das Kantenverhältnis $a/b = 2$ stimmt die berechnete und beobachtete Frequenz wieder gut überein, aber die zwei Knotenpunkte $x = \pm a/2$,

Tabelle 8. Schwingungen des Typus C.

Platte	a/b	f_{ber} in kHz	f_{beob} in kHz	δ in ‰	Figur
I	1	256,8	257,1	— 1,2	22
II	1	127,8	127,1	+ 5,5	23
III	1	101,3	102,3	— 9,8	24
VII	2	143,7	144,6	— 6,2	25
VIII	3/2	316,5	320,0	— 10,9	—

$y = 0$ sind nicht ausgebildet. Dasselbe gilt auch für $a/b = 3/2$, und deshalb wurde auf die Wiedergabe des Knotenlinienbildes verzichtet.

Es ist interessant, daß bei den quadratischen Platten die Grundschwingungen für die Frequenz ω_1 bzw. ω_2 sich nur um einige Prozent unterscheiden (Tabelle 2, 3, 8), daß also zwei sehr starke Schwingungen dicht nebeneinander liegen. Die Schwingungen des Typus C sind immer, wie begreiflich ist, stärker als die Schwingungen des Typus A bzw. B.

Zusammenfassung.

Rechteckige senkrecht zur optischen Achse geschliffene Quarzplatten können drei Arten von Schwingungen ausführen.

Es können Schwingungen erzeugt werden, die entweder nur in Richtung der einen Kante (Typus A), oder in Richtung der anderen Kante (Typus B) verlaufen. Beide Schwingungsarten wurden in Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen gefunden; die Abweichungen von der Theorie wurden diskutiert.

Nach der Theorie von Lissütin können Schwingungen entstehen, die in Richtung der beiden Kanten gleichzeitig erfolgen (Typus C). Auch diese Schwingungsart, wenigstens ihre Grundfrequenz, wurde an rechteckigen Quarzplatten festgestellt.

Entsprechend den anderen möglichen Lösungen der Differentialgleichungen für Längsschwingungen gibt es noch andere Schwingungsarten von rechteckigen Platten, die es bisher nicht gelungen ist irgendwie einzuordnen.

Herrn Prof. August Žáček möchte ich an dieser Stelle für sein lebhaftes und förderndes Interesse und dafür, daß er mir zur Durchführung dieser Versuche die experimentellen Hilfsmittel zur Verfügung gestellt hat, wärmstens danken.

Prag, II. Physikalisches Institut der Karls-Universität.

Das „Zählen" von Gasentladungen als Raumladungsproblem.

Von **A. v. Hippel** in Kopenhagen.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1935.)

In systematischer Entwicklung wird die Raumladungsvorstellung aufgebaut, mit der sich das Verhalten einer Gasentladung zwischen Zünd- und Brennzustand und damit das Zählphänomen übersehen läßt. Die Ergebnisse werden an experimentellen Tatsachen kontrolliert. — Um klare Voraussetzungen zu schaffen, beginnt die Arbeit mit der Strom-Spannungs-Charakteristik in verdünnten Gasen (s. 1.) und den an Townsend anknüpfenden Vorstellungen. Es wird gezeigt, in welchem Sinne diese heute noch verbindlich erscheinen, wie die Instabilität einer Entladung durch positive Raumladungen zustande kommt (s. 2.) und Selbststabilisierung — wie bekannt — durch Stoßzahlverringerung eintritt. Der Geltungsbereich des Paschenschen Gesetzes und eine genaue Definition der Zündspannung wird gegeben (s. 3.) und auf diesen Grundlagen der prinzipielle Verlauf der Zünd- und Brenncharakteristiken einer homogenen Entladung skizziert (s. 4.). Die zwangsläufige Zuordnung einer Stromdichte zur Brennspannung (s. 5.) ermöglicht es, das „Zählen" von Gasentladungen durch *Zählgebiete* und *Zählbedingungen* darzustellen (s. 6.). Für inhomogene Feldanordnungen zerfällt der einheitliche Begriff der Entladungen in den positiver und negativer Entladungsformen (s. 7.), deren gegensätzliche Eigenschaften sich nach dem Raumladungsprinzip klar voraussehen lassen (s. 8.). Die sehr stark durch die inhomogene Feldanordnung veränderten Zünd- und Brenncharakteristiken der positiven und negativen Entladung werden abgeleitet (s. 9.) und eine Reihe prinzipieller Betriebseigenschaften der Zählrohre an ihnen verständlich gemacht (s. 10.).

Dank der Wichtigkeit der Geigerzähler für die atomphysikalische Forschung existiert eine große Spezialliteratur über die Physik des Zählvorganges. Die Fülle interessanter Einzelbeobachtungen und der Streit der Meinungen über den Einfluß dieser oder jener experimentellen Bedingung zeigt, daß die Sachlage recht kompliziert ist. Diese Komplikationen, welche die Klarheit der experimentellen Resultate verdecken, lassen sich zum größten Teil voraussehen. Das Zählphänomen ist *eine Stufe* in dem Entwicklungsmechanismus des elektrischen Durchschlages. Kennt man die prinzipiellen Entwicklungslinien, so läßt sich angeben, unter welchen Umständen es eintritt.

Der Verfasser hat vor mehreren Jahren die Entwicklungsgeschichte des elektrischen Funkens und seiner Vorentladungen gegeben und dabei auch die „Zählentladung" kurz behandelt[1]). Die neuesten Experimental-

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **80**, 19, 1933; siehe auch Ergeb. d. exakt. Naturwissensch., Bd. XIV, die zusammenfassende Darstellung des Verfassers.

untersuchungen über das „Zählen" führen zu dem Standpunkt des Verfassers zurück, daß die Ausbildung der positiven Raumladung von entscheidender Bedeutung ist[1]). Vor allem Sven Werner hat aus seinem großen Beobachtungsmaterial erfolgreich allgemeinere Gesetzmäßigkeiten abgeleitet. In diesem Augenblick ist es vielleicht nötig, noch einmal präziser und ausführlicher als früher zu sagen, wo vom Standpunkt des Gasentladungsphysikers aus die Zählentladung einzuordnen und wie sie prinzipiell zu behandeln ist. Das *Mikro*bild dieser Entladungsform zeigt zu viele verwirrende Einzelheiten; die folgende *Fern*betrachtung möchte helfen, die Grundgesetze festzustellen und die Ursache der Komplikationen aufzudecken[2]).

1. Die Strom-Spannungs-Charakteristik in verdünnten Gasen. Nimmt man in verdünntem Gase bei homogenem Felde eine Strom-Spannungs-Charakteristik auf, so erhält man bekanntlich den Kurvenzug der Fig. 1. Im Teilgebiet I ($A \to B$) sammelt das elektrische Feld die Ionen, die durch *äußere* Ionisationseinwirkung (Höhenstrahlung, Radioaktivität usw.) im Gase entstehen, und führt sie an die Elektroden ab. Im Teilgebiet II ($C \to D$) erzeugt Stoßionisation *im Gase selbst* neue Ladungsträger.

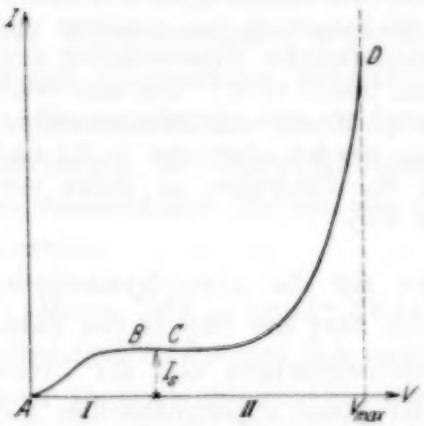


Fig. 1. Die Strom-Spannungs-Kurve in verdünnten Gasen.
$A-D$ Gebiet der unselbständigen Entladung. V_{max} Durchschlagsspannung. I_s Sättigungsstrom.

Die Einzelphasen eines Stoßionisationsaktes sind: Abspaltung eines Elektrons aus einem Gaspartikel bzw. der Gefäßwand durch Eingriff von außen. Beschleunigung durch das elektrische Feld, demgegenüber die Attraktionskräfte der Gasmoleküle nicht mehr zu dauernder Anlagerung ausreichen. Weiterbeschleunigung des freien Elektrons unter fast verlustlosen elastischen Zusammenstößen mit den schweren Gaspartikeln. Überwindung der Bremszonen kritischer Geschwindigkeit, in denen die Wahrscheinlichkeit unelastischer Zusammenstöße, die Wahrscheinlichkeit zur Anregung von Molekülschwingungen und Elektronensprüngen im Stoßpartner, groß ist. Nach Übernahme der notwendigen Energie endlich Stoßionisation mit einer *Wahrscheinlichkeit W_i pro Zusammenstoß*; ein neues Elektron wird ausgelöst.

[1]) Siehe C. Bosch, Ann. d. Phys. **19**, 65, 1934; S. Werner, ZS. f. Phys. **90**, 384, 1934; **92**, 705, 1934. — [2]) Die Figuren der folgenden Arbeit sind, soweit sie keine direkten Messungen wiedergeben, Prinzipbilder ohne verbindlichen Maßstab.

Mit steigender Spannung kommt ein Primärelektron immer häufiger zum Ionisationsstoß und die erzeugten Sekundärelektronen beginnen in geometrischer Progression mitzuwirken. Es bilden sich Townsendsche *Stoßionisationslawinen*, deren Elektronen zur Anode, deren positive Gegenpartner zur Kathode abwandern. Die Stromstärke steigt dank der Lawinenbildung mit der Spannung sehr steil an. Die Entladung bleibt jedoch von A bis D hinauf (s. Fig. 1) *unselbständig*, d. h. in ihrem Bestehen an die Nachlieferung von Elektronen durch Fremdeingriff gebunden.

Die Situation läßt sich unter den einfachsten Voraussetzungen leicht quantitativ übersehen:

Lichtelektrische Einstrahlung möge N Primärelektronen pro Sekunde aus der Kathode auslösen. Ist $\alpha\,\mathrm{d}x$ die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron längs seines Weges $\mathrm{d}x$ im Fallraum ionisiert, so erreicht die Elektronenlawine eines Primärelektrons bis zur Anode im Abstand d die Höhe H_e

$$H_e = e^{\int_0^d \alpha\,\mathrm{d}x} \tag{1}$$

Bei konstanter Feldstärke steigt also die Stromstärke J_e exponentiell mit der Fallraumlänge an

$$J_e = N_0 \cdot e^{\alpha d}. \tag{2}$$

Von diesem Exponentialgesetz treten bei größeren Lawinenhöhen *Abweichungen* auf im Sinne eines stärkeren Anstieges. Townsend interpretierte sie dahin[1]), daß im Gase durch den Stoß der positiven Ionen mit einer Wahrscheinlichkeit β längs der Wegstrecke dx Elektronen nachgebildet würden. Auch zog er in Erwägung, daß ein anwanderndes positives Ion aus der Kathode mit der Wahrscheinlichkeit γ ein Elektron auslösen könne.

Nach den jetzigen Kenntnissen von diesen Elementarprozessen hat unter den vorliegenden Verhältnissen nur der zweite eine merkbare Ausbeute. Zwei andere Faktoren können aber die Abweichungen mit verursachen: Wie oben erwähnt, tritt vor und anstatt der Ionisation vielfach Anregung eines Elektronensprunges im Stoßpartner auf mit einer vom Füllgas, Druck und Feldstärke stark abhängigen Ausbeute. Die Anregungsenergie wird großenteils in Strahlung umgesetzt und kann im Photoeffekt aus der Kathode Elektronen nachliefern[2]). Die Wahrscheinlichkeit δ für diesen Prozeß hängt von der Gasfüllung und Kathode (Material und Form)

---

[1]) J. S. Townsend, Handb. d. Radiologie I. — [2]) Diese Möglichkeit ist vielfach in der Literatur diskutiert worden, siehe z. B. J. Taylor, Phil. Mag. 5, 445, 1928.

ab und ist zweifellos nicht ohne weiteres gegenüber γ zu vernachlässigen. Ferner kann die Stoßausbeute und damit die Stromstärke überexponentiell steigen, wenn die entstehenden Ionenlawinen das Feld merklich verzerren und steiler aufrichten. Davon wird in den folgenden Abschnitten zu reden sein[1]).

Die *Nachlieferungswahrscheinlichkeit* W für Primärelektronen durch den Elektronenstoßprozeß im Gase steigt mit der Höhe der Ionenlawine bzw. der Lawine der Anregungszustände. Erreicht $W = 1$, so ist eine Fremdionisation überflüssig geworden. Im Punkte D (s. Fig. 1), der natürlich nur statistisch scharf festgelegt ist, geht die Entladung in die *Selbständigkeit* über.

Bei Berücksichtigung der Ionenlawine allein lautet die zu D gehörende Bedingung

$$W = \gamma \cdot \left(e^{\int_0^d \alpha \, \mathrm{d}x} - 1 \right) = 1. \tag{3}$$

Diese Townsendsche *Zündbedingung* wird der folgenden Diskussion zugrunde gelegt mit dem inneren Vorbehalt, daß in ihrer Bilanz die photoelektrische Elektronenausbeute δ mit enthalten sein soll. Die zugehörige Spannung ist die *Durchschlagsspannung* der Gasstrecke, auch als *Zünd-* oder *Anfangsspannung* bezeichnet. Die Namen werden später noch schärfer präzisiert werden.

2. Raumladung und Stoßzahl. Mit sehr großer Instabilität fällt normalerweise die Entladung beim Selbständigwerden von D aus einem neuen Gleichgewichtszustand E entgegen (Fig. 2), der durch kleinere Betriebsspannung bei erheblich vergrößerter Stromstärke charakterisiert ist. Diese Instabilität ist in der Townsendschen Theorie und Zündbedingung nicht enthalten; Gleichung (3) ist eine *Gleichgewichtsbedingung*. Sie ist auch nicht durch das Fortdauern der Außenionisation gegeben; diese ließe sich genügend schwach gestalten.

Die Instabilität hat einen inneren Grund, für den die Ausmessung des Feldverlaufes in der stationären Entladung E einen ersten Hinweis liefert; Fig. 2a zeigt, daß sich eine *positive Raumladung* vor der Kathode ausgebildet und das Feld dorthin in einem *Kathodenfall* zusammengezogen

[1]) Bei der Auswertung einer Abweichung vom Exponentialgesetz (2) hat man also mehr Faktoren in Rechnung zu stellen, als es die Townsendsche Theorie tut. Wenn sich die Durchbruchsspannung nach Townsend richtig berechnet, ist das kein Gegenbeweis. Auf Spannungsänderungen reagiert Gleichung (3) exponentiell empfindlich, während Ausbeutewerte γ oder δ nur als Faktor eingehen.

hat. Mit der Feldstärke steigt die Ionisationsausbeute extrem, also erhöht die neue Feldverteilung die Stromstärke erheblich und gestattet, die Betriebsspannung zu senken.

Die Instabilität würde also darin bestehen, daß die heranwandernden Ionen in etwa 10^{-3} bis 10^{-4} sec das Feld auf diesen neuen Betriebszustand

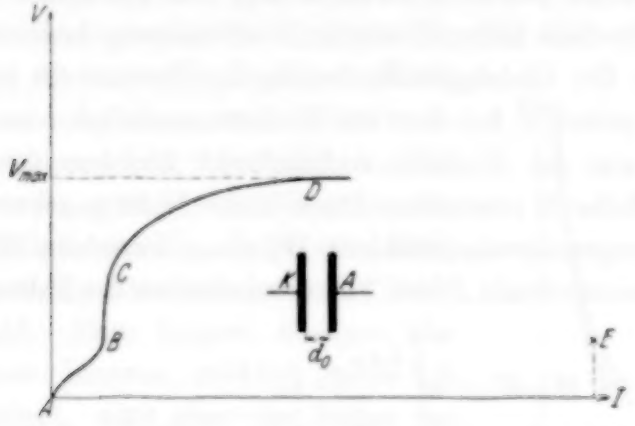


Fig. 2.

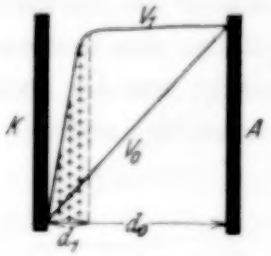


Fig. 2a.

Fig. 2. Übergang zur selbständigen Entladung.
A ➤ *D* **unselbständige Entladung.** *E* **Betriebszustand der selbständigen Entladung.** d_0 **geometrischer Elektrodenabstand.** V_0 **geometrisches Ausgangsfeld.** d_1 **Fallraumlänge im Betriebszustand** *E*. V_1 **Spannungsverlauf im Brennzustand** *E*.

umbauen. Nach direkten Versuchen, die zuerst Pedersen an Lichtenbergschen Figuren[1]), dann Rogowski mit dem Kathodenstrahl-Oszillographen[2]) durchführte, beträgt jedoch diese Umbauzeit gewöhnlich nur etwa 10^{-7} sec. Das „völlige Versagen" der Townsendschen Vorstellungen schien — wie Rogowski[2]) näher ausführte — gegeben.

Der Ausweg aus dieser Schwierigkeit, den eine Arbeit von dem Verfasser und Franck wies[3]), ist gleichzeitig der Zugang zu einem neuen Verständnis für die Entwicklung der Gasentladungen: *Nicht die Wanderung der positiven Ionen, sondern die Abwanderung ihrer leichten Stoßpartner der Elektronen ist für den Raumladungsaufbau entscheidend.* Für die Elektronen genügen bei den vorliegenden Bedingungen Zeiten von 10^{-8} sec. Durch die stehengebliebene positive Raumladung beim Ablauf weniger Elektronenlawinen läßt sich der Kathodenfall aufbauen.

Dies *Prinzip der stehenbleibenden Raumladung* beherrscht die Entwicklung sämtlicher raumladungsbeschwerter Entladungserscheinungen. Die

[1]) P. O. Pedersen, On the Lichtenberg Figures II, Kopenhagen 1922. — [2]) W. Rogowski, Zusammenfassung in der Sommerfeld-Festschrift (Probleme der modernen Physik), Leipzig, Hirzel 1928, S. 189ff. — [3]) A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929.

Überlegung, wie vorausgehende Stoßprozesse den Feldverlauf für die folgenden deformiert haben, führt zur Festlegung der Existenzbedingungen und zum Verständnis der Struktur einer Entladungsform[1]).

Für die ungeheure Geschwindigkeit, mit der eine Entladung im homogenen Felde normalerweise von D aus dem Gleichgewichtszustand E (Fig. 2) zustrebt, ist das Auftreten der positiven Raumladung eine genügende Erklärung[2]). Die Gründe, die diese Entwicklung in E abbremsen, lassen sich aus Gleichung (3) ablesen: Die Gleichgewichtsbedingung (3) muß für jeden stationären Brennzustand gelten[3]), bei dem die Elektronenstoßprozesse im Gasraum die Elektronen aus der Kathode nachliefern. Die Ionenlawine muß also eine bestimmte Höhe H erreichen. Diese Höhe H ist gegeben als Produkt aus der Ionisierungswahrscheinlichkeit W_i eines einzelnen Elektronenstoßes und der Gesamtstoßzahl Z der Elektronenlawine im Fallraum

$$H = W_i \cdot Z = e^{\int_0^d \alpha \, \mathrm{d}\, x} - 1. \tag{4}$$

Es ist also eine Mindestzahl gaskinetischer Zusammenstöße im Fallraum erforderlich; das *Absinken der Stoßzahl ist der Hemmfaktor*, der die Kontraktion der Entladung über E hinaus verhindert.

3. Das Zünden einer Gasentladung. Das Zünden einer Gasentladungsstrecke, die Lage des Durchschlagspunktes D in Fig. 1 bzw. 2, hängt vom Gasdruck p und Elektronenabstand d ab. Paschen[4]) entdeckte bei der Aufnahme von Zündspannungskurven für den Funkenüberschlag zwischen Kugeln oder ebenen Elektroden, daß es nur auf das *Produkt* von Druck und Schlagweite, auf $p \cdot d$ ankommt. Danach wäre die Durchbruchs*feldstärke* nur vom Gasdruck abhängig; dieser wiederum ist in erster Näherung umgekehrt proportional zur freien Weglänge λ der Elektronen. Paschens Feststellung bedeutet also: *In einem gegebenen Füllgas bei gegebener Elektrodengeometrie ist die Durchbruchsfeldstärke festgelegt durch die freie Weglänge der Elektronen.*

---

[1]) Das Bild der *fest* stehenbleibenden positiven Raumladung und des *rollen* Verschwindens der negativen Ladungen ist natürlich nur eine erste Näherung. Als nächste Verfeinerung wird man den positiven Ionen eine gewisse Wanderungsbewegung zubilligen und die Anlagerung von Elektronen zu negativen Ionen in feldschwachen Zonen berücksichtigen. Der zweite Faktor wird vor allem in elektronegativen Gasen fühlbar werden. Vergleiche Näheres über die Durchführung der Raumladungsvorstellung bei A. v. Hippel, l. c. — [2]) Vgl. z. B. R. Strigel, Naturwissensch. **20**, 205, 1932; F. Tank u. L. Ackermann, Helv. Phys. Acta **3**, 468, 1932; L. B. Snoddy, Phys. Rev. **40**, 409, 1932. — [3]) Darauf hat besonders R. Seeliger hingewiesen: Naturwissensch. **16**, 665, 1928. — [4]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **37**, 69, 1889.

Einige Beispiele von Zündspannungskurven bei verschiedenartigem Füllgas zeigt Fig. 3. Nach der Zündbedingung (3) sind es Kurven mit dem Parameter

$$H = e^{\int_0^d \alpha \, dx} - 1 = 1/\gamma. \tag{5}$$

In ihnen kommt also atomphysikalisch nach (4) eine Überlagerung der Ionisierungswahrscheinlichkeit W_i für den *einzelnen* Elektronenstoß und der Gesamtzahl Z dieser Stöße einer Lawine zum Ausdruck. Grob gesehen überwiegt in den Kurven rechts vom Minimum der Einfluß von W_i, links vom Minimum die Einschränkung der Stoßzahl. Eine feinere Analyse, die diese Kurven wirklich nach (4) zerlegt, wird über das bisher bekannte[1]) hinaus interessante Aufschlüsse liefern können über die Bremsverluste der Elektronen in Gasen bei hohen Feldstärken, über die Ionisierungswahrscheinlichkeit unter verschiedenen Bedingungen, über den Einfluß der Elektronenaffinität des Gases und die Beweglichkeit der Ionen.

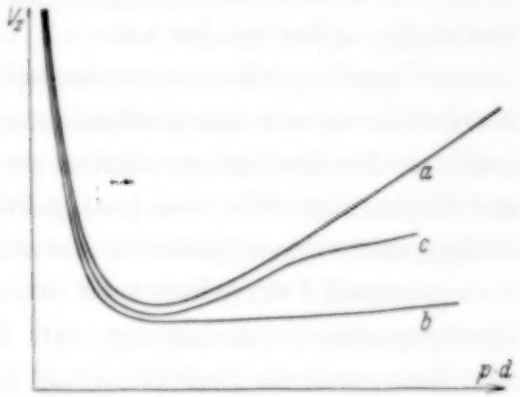


Fig. 3. Verschiedene Typen Paschenscher Zündspannungskurven.
a Gas wie N_2. *b* Edelgas wie Ne. *c* Mischgas wie Ne mit N_2-Zusatz.

Paschens *Gesetz*, daß eine Vergrößerung des Elektrodenabstandes durch eine proportionale Verkleinerung des Druckes zu kompensieren sei, ist ein *typisches Ähnlichkeitsgesetz*. Es gilt daher nur, wenn der für die Stoßionisation maßgebende Fallraum proportional mit d wächst, also nur in homogenen Feldanordnungen. Es gilt ferner nur, soweit die Ionisierungswahrscheinlichkeit W_i durch den Energiezuwachs bestimmt wird, den ein Elektron beim Durchfallen einer freien Weglänge in Feldrichtung erfährt.

Nach dem Prinzip der stehenbleibenden Raumladung (s. 2.) tritt zu dieser Einschränkung noch eine weitere: Ein a priori homogenes Feld kann schon durch die erste Stoßlawine inhomogen werden. Das Paschensche Gesetz wird also auch in homogenen Ausgangsfeldern bei höheren Drucken und großen Elektrodenabständen versagen müssen. Bei den folgenden Überlegungen wird daher, soweit erforderlich, mit den Variablen p und d getrennt gerechnet.

[1]) Die Sonderstellung der Edelgase und elektronegativen Gase, der Einfluß metastabiler Zustände usw.

Die Raumladungsrückwirkung auf den Feldverlauf macht es ferner notwendig, der *Zündspannung* V_z eine *exakte Definition* zu geben: Mit V_z sei im folgenden die Spannung bezeichnet, bei der das erste Mal *rein geometrisch* ein Feldverlauf erreicht ist, mit dem sich die Bedingung (3) der Selbständigkeit erfüllen läßt. Dies „Zünden" einer Entladung braucht nicht zum „Brennen", also zum tatsächlichen Selbständigwerden, zu führen. Die auftretenden Raumladungen können eine neue Feldverteilung schaffen, in der die Existenzbedingung (3) unterschritten wird. Dann bläst sich die Entladung selber wieder aus.

4. Zünd- und Brenncharakteristiken der homogenen Entladung. Um zu beurteilen, wieweit das Zünden einer Entladung zu Brennzuständen führt, bedürfen die Zündspannungskurven noch einer etwas genaueren Analyse und Ergänzung. Wie eben gezeigt, hängt die Zündspannung bei gegebenem Füllgas und vorgeschriebener Anordnung nur vom Gasdruck p und Elektrodenabstand d ab, jedoch *nicht eindeutig*. Nach Fig. 3 gehören zu derselben Zündspannung normalerweise zwei Kombinationen von Druck und Fallraumlänge, weil die Stoßzahl Z und Ionisierungswahrscheinlichkeit W_i beim Aufbau der Raumladungslawine (4) gegeneinander arbeiten. Dies läßt sich etwas näher überlegen:

Nach Definition ist die *Zündspannungskurve* die *Randkurve*, auf der für das geometrische Ausgangsfeld gerade die Gleichgewichtsbedingung (3) erfüllt wird. Eine kleine Spannungssteigerung würde die Lawinenhöhe zu groß, eine kleine Spannungssenkung sie zu klein ausfallen lassen. Das Betriebsgebiet unterhalb der Randkurve umfaßt also nur Zustände der unselbständigen Entladung.

Die Punkte auf der Zündspannungskurve selbst stellen *instabile* Zustände dar: Die Feldverteilung und mit ihr die Ionisierungswahrscheinlichkeit W_i und die wirksame Fallraumlänge ändern sich mit Einsatz der Stoßionisation. Also wird durch das „Zünden" die Höhe der Ionenlawine H in (4) geändert, die Gleichgewichtsbedingung (3) verletzt.

Die Zustände auf dem rechten und dem linken Ast der Zündspannungskurve unterscheiden sich prinzipiell: Die auftretende Raumladung sucht die Entladung in einem Kathodenfall zusammenzuziehen (s. 2.), den Fallraum zu verkürzen. Bei Zündung auf dem rechten Kurvenast wird durch diese Kontraktion des Fallraumes die Ionisierungswahrscheinlichkeit W_i sehr verbessert, während sich die zum Lawinenaufbau führende Stoßzahl Z nur wenig verringert. Die Bedingung (3) wird daher überschritten, die Kontraktion bis zu einem stationären Brennzustand fortgesetzt. *Auf dem rechten Kurvenast liegen die Zündpunkte, die zu Brennzuständen führen.*

Bei Zündung auf dem linken Kurvenast ist die Stoßzahl im Fallraum schon auf das Existenzminimum gedrückt. Durch die Kontraktionswirkung der Raumladung wird die Bedingung (3) *unter*schritten; die Entladung erlischt. *Die Zündpunkte auf dem linken Kurvenast gehören in das Gebiet der unselbständigen Entladung.*

Im Gegensatz zu V_z hängt die *Brennspannung* V_b einer Entladung *eindeutig* von Druck und Fallraumlänge ab[1]): Für einen Brennspannungspunkt gilt die Gleichgewichtsbedingung (3) im *raumladungsbeschwerten* Felde, die Fallraumlänge ist durch die Raumladung festgelegt. Entsteht durch eine momentane Ionisationsschwankung eine Ladungsvergrößerung, so verkürzt sich der effektive Fallraum, die Stoßausbeute verschlechtert sich und die Raumladung wird so automatisch wieder vermindert. Umgekehrt wird eine momentane Verkleinerung der Ladung durch Vergrößerung des Fallraumes und Erhöhung der Ausbeute selbsttätig wieder ausgeglichen. *Der Brennzustand ist stabilisiert durch die Raumladungsverteilung.*

Die Brennspannungscharakteristik läßt sich aus der Zündspannungskurve konstruieren, indem man von jedem Zündspannungspunkt des rechten Kurvenastes in Fig. 4 um die Fallraumkontraktion Δd, die der Brennzustand gleicher Spannung zeigt, horizontal nach links schreitet[2]). Denselben Punkt würde man jeweils vom linken Kurvenast aus erreichen, indem man solange an Elektrodenabstand zulegt, bis das durch die Raumladung verzerrte Feld des Gleichgewichtszustandes (3) zwischen den Elektroden Platz findet[3]).

Für den tiefsten Punkt der Brennspannungscharakteristik ergibt sich daraus eine anscheinend paradoxe Festlegung: Er soll rechts liegen vom

---

[1]) Näheres über die Stabilität und die Sonderstellung des normalen Kathodenfalls bei M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 192, 1929; W. Rogowski, Arch. f. Elektrotech. **25**, 571, 1931; A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **76**, 1, 1932. — [2]) Unter geeigneten Umständen läßt sich durch einen Vorschaltwiderstand auch ein Zündpunkt des rechten Kurvenastes als Brennzustand stabilisieren. Eine solche „stationäre Townsend-Entladung" hat W. Schulze, ZS. f. Phys. **78**, 92, 1932, zuerst beobachtet. — [3]) Der Elektrodenabstand d besitzt für die Brenncharakteristik daher eine doppelte Bedeutung: Vom linken Zündast aus gesehen ist er der tatsächliche Elektrodenabstand, der die Entladung behindert. Vom rechten Zündast aus wird der Brennzustand durch eine spontane Kontraktion des Fallraumes erreicht (siehe 2.), es bildet sich eine effektive Fallraumlänge d aus, begrenzt durch die Kathode und eine Raumladungsanode. Die Lage der Metallanode ist für den Brennzustand gleichgültig geworden, wenn man von dem Spannungsverbrauch der positiven Säule absieht. Im folgenden interessiert nur die für die Entladung lebenswichtige Stoßionisationszone; es wird daher der Kathodenfall normalerweise mit der Brennspannung identifiziert und d bezeichnet immer die für die Stoßionisation maßgebende Fallraumlänge.

linken, links liegen vom rechten Zündast und sich aus dem tiefsten Punkt der Zündspannungskurve konstruieren lassen. Das ist nur möglich, wenn die Zündkurve im Minimum die Krümmung Null hat, also ein Stückchen horizontal läuft. In dieses Gebiet mündet die Brenncharakteristik ein, die *kleinste Brennspannung fällt mit der kleinsten Zündspannung zusammen.*

Solange das Paschensche Gesetz gilt (s. 3.), ist die kleinste Zündspannung als absolutes Minimum unabhängig von Druck und Elektrodenabstand und nach (3) abhängig von Füllgas und Kathodenmaterial. Dasselbe ist

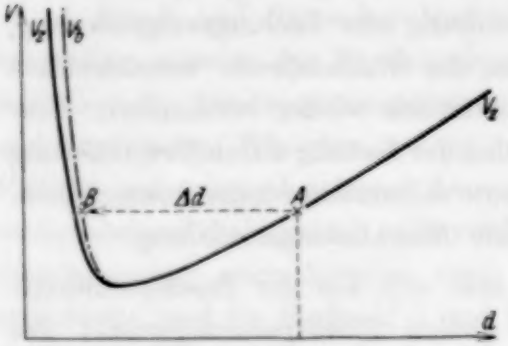


Fig. 4. Zünd- und Brenncharakteristik der homogenen Entladung bei konstantem Gasdruck.

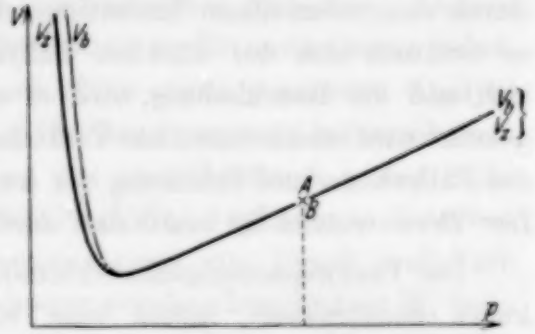


Fig. 5. Zünd- und Brenncharakteristik der homogenen Entladung bei konstantem Elektrodenabstand.

empirisch bekannt für die kleinste Brennspannung, den „normalen" Kathodenfall. Das hier gezeigte Zusammenfallen beider Spannungen liefert für diese Tatsache die Begründung.

In Fig. 4 war der Gasdruck p Parameter, der Elektrodenabstand d Variable. Vertauscht man die Rollen, so verläuft die Diskussion anders: Eine Zündung auf dem rechten Kurvenast (Fig. 5) führt bei konstantem p zum Brennen durch spontane Änderung der Fallraumlänge. Die Änderung kommt in diesem Schnitt nicht zum Ausdruck, d. h. der rechte Zündast stellt hier auch Brennzustände dar. Zünden auf dem linken Ast führt durch die Kontraktionswirkung der entstehenden Raumladung zum Erlöschen. Die Spannung muß bei konstantem p gesteigert werden, um die Stoßausbeute zu verbessern oder der Druck p muß erhöht werden, um die Stoßzahl zu vergrößern. Die so entstehenden Brennzustände der behinderten Entladung liegen hier wie in Fig. 4 auf einem Kurvenast V_b über der Zündkurve.

Zur Beurteilung von Brennzuständen darf man also die Paschensche Äquivalenz zwischen p und d überhaupt nicht mehr heranziehen, man hat in einem V-p-d-Raum zu rechnen.

5. Zuordnung der Stromdichte zur Brennspannung. Bei dem Betrieb eines Entladungsrohres ist nicht die Brennspannung V_b sondern die Außenspannung V_a einer Spannungsquelle und der Widerstand R_a im Außenkreis vorgegeben. Dank dieses Widerstandes spielt die *Stromdichte* der Entladung eine entscheidende Rolle für das Betriebsverhalten, weil sie die verfügbare Brennspannung festlegt. Zur vollen Beurteilung eines Rohres sind daher die Spannungskurven im V-p-d-Raum durch Stromkurven im J-p-d-Raum zu ergänzen.

Jedem Brennspannungspunkt über der p-d-Ebene ist eindeutig und zwangsläufig eine Betriebsstromdichte J_b zugeordnet aus folgendem Grunde: Für die Brennspannung gilt Gleichgewichtsbedingung (3), also ist die Höhe der einzelnen Ionenlawine festgelegt. Die Feldverteilung im Fallraum, mit der (3) befriedigt wird, ist durch die Größe und Verteilung der Gesamtraumladung erzeugt; daher ist diese festgelegt. Der Feldverlauf bestimmt die Abwanderungsgeschwindigkeit der positiven Ionen zur Kathode; dadurch ist die Zahl der Ionenlawinen festgelegt, die pro Sekunde zur Aufrechterhaltung der Feldverteilung gebildet werden müssen, d. h. die Anzahl N der Primärelektronen, die pro Sekunde vom Quadratzentimeter der Kathode ausgehen. Damit ist die *Stromdichte J_b festgelegt*, die sich mit (5) ausdrückt als

$$J_b = N\,(H + 1) = N\,(1/\gamma + 1). \tag{6}$$

Im Gegensatz dazu legen die Zündspannungspunkte keine Stromdichte fest, weil das Zündfeld nach Definition (s. 3.) rein geometrisch gegeben ist durch das elektrostatische Ausgangsfeld.

Um den Einfluß von Druck und Elektrodenabstand auf J_b zu überlegen, muß man also von einem bestimmten *Brenn*zustand ausgehen. In Fig. 6 sind schematisch unter die Spannungsdiagramme die Stromkurven als $f(d)$ und $f(p)$ gezeichnet mit der zum normalen Kathodenfall $V_{b\,\min}$ gehörenden Stromdichte $J_{b\,\min}$ als Ausgangszustand. Der Brennzustand wird durch die Lage der Anode nicht beeinflußt (s. Fig. 6c), solange sie außerhalb des Fallraumes liegt. Preßt sie den Fallraum zusammen, so steigt die Brennspannung und Feldverzerrung, die Verweilzeit der positiven Ionen im Fallraum sinkt, die Stromdichte steigt.

Im Druckdiagramm Fig. 6d zeigt sich ein doppelseitiger Anstieg. Rechts vom Minimum brennt die Entladung unbehindert mit der „normalen" Kathodenfallspannung. Die Drucksteigerung bewirkt eine Kontraktion des Fallraumes, also Vergrößerung von Feldverzerrung und Raumladung und einen Anstieg der Stromdichte etwa mit dem Quadrat des Druckes.

Links vom Minimum wird die Entladung durch den Elektrodenabstand behindert, es steigt wie in Fig. 6c die Brennspannung, Feldverzerrung und Stromdichte[1]).

Mit Fig. 6 soll nur die prinzipielle Situation skizziert sein. Um die Verhältnisse im Einzelfall schnell übersehen zu können, müßte man auf räumliche Modelle zurückgreifen[2]).

Voraussetzung für die eindeutige Zuordnung der Betriebsstromdichte zur Brennspannung ist das *homogene Ausgangsfeld*. Bei inhomogenen Feld-

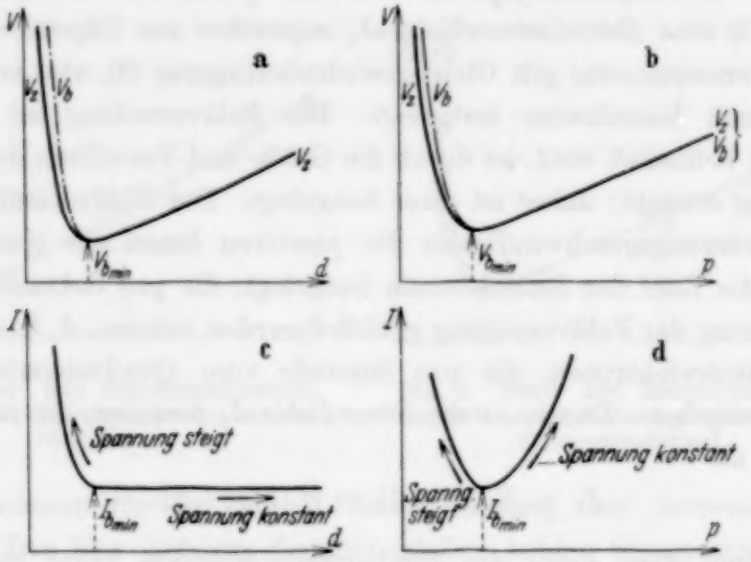


Fig. 6. Spannungs- und Stromdiagramme für den Brennzustand.

anordnungen erscheint die Elektrodengeometrie als zusätzliche Variable, die z. B. in Zählrohren (s. unter 9.) bei gegebener Brennspannung die Strom-

[1]) Dem Steigen der Stromdichte kann eventuell eine Feldstärkeabhängigkeit von γ entgegenwirken. — [2]) Rogowski und seine Mitarbeiter (Arch. f. Elektrtech. **26**, 643, 1932; **27**, 743, 1933; W. Fucks, ZS. f. Phys. **92**, 467, 1934) haben neuerdings mit der Raumladungsvorstellung von A. v. Hippel und J. Franck (l. c.), der Paschenschen Zündspannungskurve und der Townsendschen Gleichgewichtsbedingung (3) den Aufbau einer Entladung nach dem Zünden rechnerisch und in schönen Modellen verfolgt. Die Gültigkeit des Paschenschen Gesetzes wird vorausgesetzt und der linke Zündast mit den Brennzuständen des anomalen Kathodenfalls identifiziert. Der Verfasser glaubt demgegenüber, daß im Sinne der Raumladungsvorstellung die Behandlung auf dem hier eingeschlagenen Wege erfolgen sollte, beginnend mit einer exakten Definition der Zündspannung (siehe 3.) und der Aufstellung von Brenncharakteristiken [siehe 4. und 5.]. Einer quantitativen Behandlung scheint die Sachlage vorerst nicht zugänglich, weil W_i und der photoelektrische Beitrag zur Elektronenauslösung atomphysikalisch sehr kompliziert von der Gasfüllung abhängen und nicht ohne weiteres mathematisch zu formulieren sind.

dichte noch vom Drahtradius abhängig macht. Die eindeutige Zuordnung ist außerdem auch im homogenen Felde in einem *Sonderfall* nicht vorhanden: Wenn der rechte Ast der Zündkurve (s. Fig. 3) über einen längeren Bereich horizontal verläuft, bedeutet das, daß in diesem Gebiete die Lawinenhöhe (4) unabhängig ist von Feldverteilung und Raumladungsaufbau. Gleichgewichtsbedingung (3) legt dann nicht mehr die Gesamtraumladung fest, *die Stromdichte bleibt unbestimmt.*

6. Das „Zählen" von Gasentladungen in homogener Feldanordnung[1]). Als „Zählen" einer Entladung bezeichnet man zwei verschiedene Vorgänge: a) die Entladung bleibt unselbständig und erlischt mit der Außenionisation.

Fig. 7. Die Zählgebiete der homogenen Entladung.

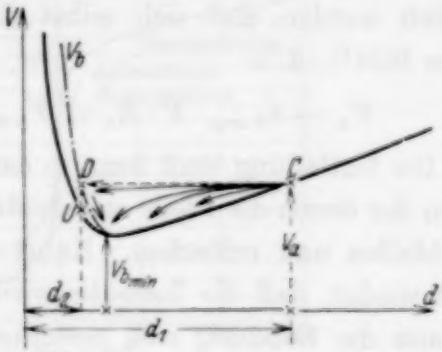


Fig. 8. Zünden und Brennen im Zählerfall.

Dies ist der Fall, solange sich Gleichgewichtsbedingung (3) nicht in einem Brennzustand erfüllen läßt. Die entsprechenden Betriebszustände lassen sich in den Spannungsdiagrammen Fig. 4 bzw. 5 in *„Zählgebieten"* darstellen. b) Die Entladung beginnt zu brennen, wird aber dann durch äußere Schaltmaßnahmen in die Zählgebiete hinabgezwungen und zum Erlöschen gebracht.

Die *Zählgebiete der homogenen Entladung* lassen sich aus der Lage der Zünd- und Brenncharakteristiken (s. 4., 5.) sofort ableiten (Fig. 7): Gebiet 1 und 2, schwarz ausgefüllt, umfaßt die Betriebszustände der unselbständigen Entladung unterhalb der Zündspannungskurve links bzw. rechts vom

[1]) Die Zählererscheinung an Rohren mit ebenen, parallelen Plattenelektroden ist zuerst systematisch von W. Schulze, ZS. f. Phys. **78**, 92, 1932 untersucht worden. Er fand schon, daß unterhalb einer bestimmten Stromgrenze eine stationäre Glimmentladung nicht existenzfähig ist und versuchte eine Behandlung nach den Kaufmannschen Stabilitätsbedingungen. Für das Zählrohr mit positivem Draht gab später Sven Werner aus seinen Messungen eine *Zählbedingung* an (siehe 10.), die den folgenden im Sinn entspricht. Die Verbindung zwischen den verschiedenen Zählerscheinungen und die Begründung für ihr verschiedenartiges Auftreten liefern erst die hier entwickelten Zünd- und Brenncharakteristiken mit ihren Zählgebieten.

Minimum. Gebiet 3, horizontal schraffiert zwischen linkem Zündast und Brennspannungskurve gelegen, ist der Betriebsbereich, in dem sich die einsetzende Entladung durch Raumladungsbildung selbst wieder auslöscht.

Berücksichtigt man, daß zu jeder Brennspannung eine Stromdichte gehört (s. 5.), so ergeben sich für den Betrieb eines Entladungsrohres *„Zählbedingungen"*, die von seiner Bauart abhängen: Ist der *Elektrodenabstand d_1 größer als die Länge des normalen Kathodenfalles*, so wird bei einer Außenspannung V_a die Entladung in C zünden und auf die Brennkurve nach D hinüberfallen wollen (Fig. 8). Die kleinstmögliche Brennspannung ist der normale Kathodenfall $V_{b\,\min}$ mit der zugehörigen Stromdichte $J_{b\,\min}$. Um ein Brennen zu verhindern, muß also der Vorschaltwiderstand R_a so groß gewählt werden, daß sich selbst dieser Betriebszustand nicht mehr realisieren läßt[1]), d. h.

$$V_a - J_{b\,\min} \cdot F \cdot R_a < V_{b\,\min} \quad (F = \text{Elektrodenfläche}). \tag{7}$$

Die Entladung muß dann je nach der Kapazität des Rohres auf irgendeinem der durch die Pfeile angedeuteten Wege von C aus in das Zählgebiet 2 durchfallen und erlöschen. Kehrt die Spannung V_a dann so schnell am Rohr wieder, daß die Ionisationswirkung noch nicht voll abgeklungen ist, so kann die Zündung sich periodisch wiederholen, es kommt zu der von Bosch (l. c.) beobachteten schwingenden Entladung.

Wurde das Rohr mit einem Elektrodenabstand d_2 gebaut, der dem normalen Kathodenfall keinen Platz bietet, so kann die Entladung zwar in U zünden, aber erst bei Spannungssteigerung nach D brennen (s. Fig. 8). Zur Stabilisierung ist mindestens die Stromdichte $J_{b\,D}$ erforderlich und die Zählbedingung lautet entsprechend:

$$V_a - J_{b\,D} \cdot F \cdot R_a < V_{b\,D}. \tag{8}$$

Ein Zählrohr kann prinzipiell *in zwei verschiedenen Betriebsarten* arbeiten:

a) Als Proportionalzähler. Die Zahl der Primärelektronen N_p, die ein äußerer Ionisationsakt (z. B. Abbremsung eines α-Teilchens) im Gasraum erzeugt, bildet sich getreu im Zählstoß ab:

$$\int J \cdot \mathrm{d}\, t = Q = N_p \cdot q. \tag{9}$$

b) Als Impulszähler. Die Ionisation löst den Stromimpuls nur aus, ihre Struktureinzelheiten gehen unter in der Elektrizitätsmenge, die sich

[1]) Als Vorschaltwiderstand kann auch eine schlecht leitende Belegung der Elektroden z. B. (Oxydschicht) dienen. Die Oxydierung der Kathode hat außerdem einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbeuten γ bzw. δ (siehe 1.).

durch das Rohr entlädt. Ist im besonderen die Kapazität C des Zählrohres nicht zu klein, der Vorwiderstand R_a hoch, so gilt praktisch

$$\int J \cdot \mathrm{d}t = Q = C\,(V_a - V_e). \tag{10}$$

Von der Aufladespannung V_a fällt im Fall (7) der Kondensator ab auf die Endladespannung $V_e = V_{b\,\mathrm{min}}$.

Soll ein Zählrohr als Proportionalzähler arbeiten, so müssen alle Primärelektronen dieselbe Fallraumstrecke durcheilen, und die von ihnen gebildeten Elektronen- bzw. Ionenlawinen dürfen sich gegenseitig nicht beeinflussen. Man muß mit V_a unter der Zündspannung V_z bleiben. Wie nahe man an

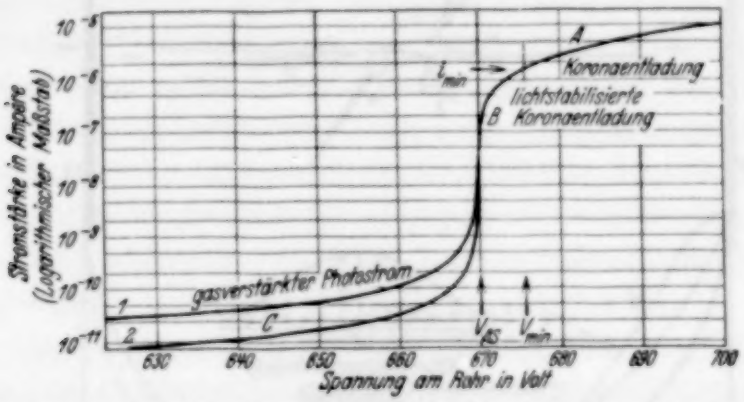


Fig. 9. Strom-Spannungs-Charakteristik für Zählrohr mit positivem Draht (nach Werner).

V_z herangehen darf, hängt von der Zahl und Dichteverteilung der Primärelektronen und der Form der Zündspannungskurve ab. *Für saubere Proportionalverstärkung* gilt also die *Bedingung*

$$\int J \cdot \mathrm{d}t = Q = N_p\,(1/\gamma - \Delta), \tag{9a}$$

wobei die Unterschreitung Δ so klein gewählt wird, als es die Verhältnisse gestatten.

Aus der Stromspannungscharakteristik (Fig. 9), die Sven Werner (l. c.) aufgenommen hat, wird die Situation noch einmal klar ersichtlich: Ist die von ihm Anfangsspannung (V_{As}) genannte Zündspannung um etwa 15 Volt unterschritten, so herrscht praktisch Proportionalverstärkung („gasverstärkter Photostrom"). Bei Annäherung an V_z wird der exponentielle und überexponentielle Stromanstieg (s. 1.) immer deutlicher und ermöglicht eine experimentell scharfe Festlegung der in 3. definierten Zündspannung. Das Rohr arbeitet jetzt als Impulszähler. Das Umbiegen der Kurve und die Ausbildung des Zählbereiches zwischen Zündspannung V_z (V_{As}) und Brennspannung V_b (von Werner Minimumspannung V_{min} genannt) er-

folgt dank der Ausbildung der positiven Raumladung in der zylindrischen Anordnung, auf die sich Fig. 9 bezieht. Von diesen Zuständen im inhomogenen Felde wird weiter unten (s. 10.) die Rede sein.

Auf Fig. 7 und 8 bezogen, arbeitet das Rohr als Impulszähler in jedem Fall, in dem ein Zündpunkt auf dem rechten Kurvenast erreicht wird. Die Entladung fällt je nach Vorschaltwiderstand und Zählerkapazität auf irgendeiner Spannungskurve in Richtung des Zählgebietes 2 durch und erlischt.

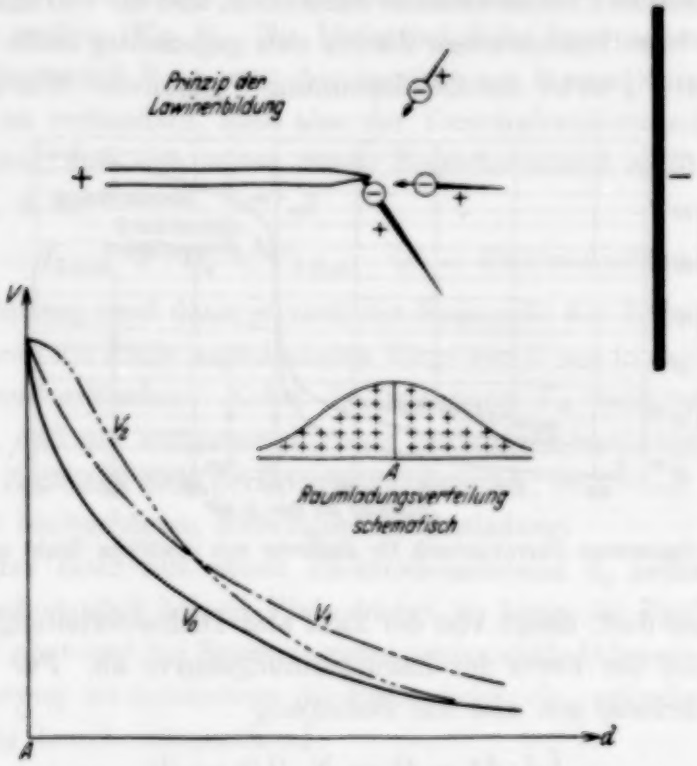


Fig. 10. Stoßionisation und Raumladung um eine positive Spitze.
V_0 geometrisches Ausgangsfeld. V_1 allgemein abgeflachter Feldverlauf.
V_2 Feldverlauf mit Raumladungsstufe.

Gelangt sie bis auf die Brennkarakteristik, so rutscht sie dieser entlang ab und erlischt beim normalen Kathodenfall. Hinzu tritt als Impulszählerbereich Zählgebiet 3, in dem ebenfalls Raumladungsbildung die Lawinenhöhe beeinflußt (s. 4.).

7. Positive und negative Entladungsformen. Normalerweise werden Zählrohre nicht mit Plattenelektroden, sondern als Spitzenzähler oder in der Form des zylindrischen Geiger-Müller-Zählrohres gebaut. Diese inhomogenen Feldanordnungen bewirken, daß *an die Stelle des einheitlichen Begriffes der Entladung eine grundsätzliche Unterscheidung* zu treten hat

zwischen positiven und negativen Entladungsformen[1]). Dies sei im folgenden kurz für die Anordnung Spitze-Platte gezeigt; für das Zylinderfeld gilt sinngemäß dasselbe.

Wie verhält sich ein Elektron im Spitzenfelde? Offenbar grundsätzlich verschieden je nach dem Vorzeichen der Spannung:

In der Nachbarschaft einer *positiven Spitze* wird das Elektron in das ansteigende Feld *hinein*beschleunigt. Die entstehende Elektronenlawine

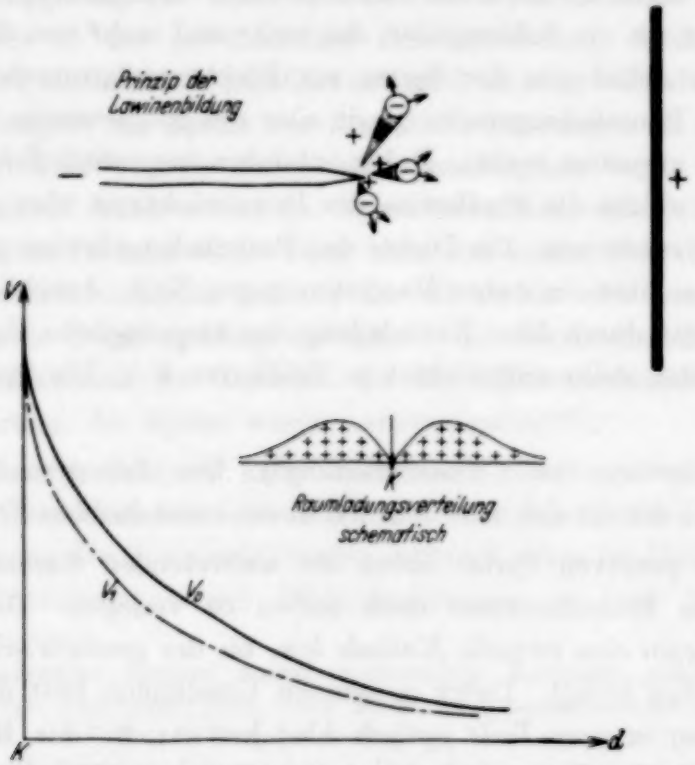


Fig. 11. Stoßionisation und Raumladung um eine negative Spitze.
V_0 geometrisches Ausgangsfeld. V_1 durch die Raumladung steiler gewordener Feldverlauf.

wird durch das Feld *gut geführt*. Der hinterlassene positive Raumladungsfaden (s. 2.) erstreckt sich in streng radialer Richtung, sein Raumladungsmaximum liegt an der Anode (s. Fig. 10). Von allen Seiten kommen entsprechende Lawinen. Die positive Spitze wird von einer positiven Raumladung umhüllt, durch sie *verrundet*. Der ursprüngliche geometrische Feldverlauf V_0 wird *abgeflacht*. Bei kleineren Drucken wandern die positiven Ionen relativ schnell aus dem hohen Spitzenfeld ab, die Raumladungsdichte ist schon a priori nicht sehr groß. So verteilt sich die Abflachung der Feldkurve relativ weit über den Fallraum (Feldkurve V_1). Bei hohen

[1]) Siehe Näheres A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **80**, 19, 1933.

Drucken ist die Raumladung sehr dicht um die positive Spitze konzentriert, die Abwanderung gehemmt. Es entsteht eine Feld*stufe* als Abflachung in der Spitzenumgebung (Feldkurve V_2), die wie eine Vergrößerung der Elektrode wirkt.

Von einer *negativen Spitze* umgekehrt fliegt ein Elektron in geometrisch absinkende Felder *hinaus*. Die entstehende Elektronenlawine wird durch das Feld *schlecht geführt* und verschlechtert sich selber die Feldverhältnisse noch weiter durch die zurückbleibende positive Raumladung. Diese Raumladung wirkt wie ein Schirmgitter, das mehr und mehr von den Feldlinien abfängt, die radial von der Spitze zur Elektronenlawine herübergreifen. Seitlich der Raumladungswolke greift aber das geometrische Ausgangsfeld noch relativ ungestört vorbei. Daher entstehen *tangentiale Feldkomponenten* (s. Fig. 11), welche die Stoßlawine des Primärelektrons über einen ganzen Raumsektor zerstreuen. Die Dichte der Raumladungslawine geht von Null an der Spitze über ein nahes Maximum gegen Null. Anschließende Stoßprozesse finden durch diese Raumladung das ursprüngliche Feld V_0 um die negative Spitze *steiler* aufgerichtet (s. Feldkurve V_1). Die Spitze erscheint *geschärft*.

8. *Die Spitzen- bzw. Coronaentladung*[1]). Der eben geschilderte Polaritätsgegensatz drückt sich sehr deutlich in der entstehenden Entladung aus:

An der positiven Spitze haben die auftretenden Raumladungen die Tendenz, die Ionisationszone nach außen zu verlegen. Die Entladung *expandiert gegen eine virtuelle Kathode hin*, bis der geometrische Feldabfall sie zum Stehen bringt. Unter geeigneten Umständen tritt die *Gliederung der Entladung in zwei Teile* optisch klar hervor: in das Raumladungsgebiet um die Anode (in Luft blau), umgeben von dem Randgebiet der Fallzone (in Luft rötlich).

Für die Strom-Spannungscharakteristik der positiven Spitzen- bzw. Coronaentladung ist maßgebend, *woher die Elektronen nachgeliefert werden*. Greift das Feld genügend zur Kathode hinüber, so daß die anwandernden positiven Ionen aus ihr die Elektronen für die Entladung befreien oder Photoeffekt durch angeregte Atome sie dort auslöst, so ist die Gleichgewichtsbedingung (3) wie früher zu erfüllen. Viel schwieriger hingegen wird die Existenz der Entladung, wenn die Kathode als unendlich fern zu gelten hat. Dann muß die Nachlieferung von Elektronen aus dem Gase selbst erfolgen. Dafür kommen aber bei dem hohen Energieübertrag, den die Ionisierung erfordert, nur Stufenprozesse in Frage mit entsprechend

[1]) Vgl. A. v. Hippel, l. c.

sehr schlechter Ausbeute[1]). Die Entladung kann nur mit größenordnungsmäßig gesteigerter Spannung aufrechterhalten werden[2]).

An der negativen Spitze haben die Raumladungen genau die umgekehrte Tendenz, den Kathodenfall immer steiler an die Spitze heran zu verlegen. Die Entladung *kontrahiert* wie im homogenen Felde und zeigt optisch unter geeigneten Bedingungen auch dieselben Entladungsteile: Kathodenhaut, Dunkelraum und negatives Glimmlicht.

Die *Nachlieferung der Elektronen aus der Spitzenkathode* erfolgt normalerweise wie in der gewöhnlichen Glimmentladung durch Ionenaufprall usw. Die Fallraumlänge reguliert sich nach Gleichgewichtsbedingung (3) ein. Daher reagiert die Spitze auf Ionisationsänderungen im Außenraum, sie ist *„empfindlich"*. Dies ändert sich grundlegend, wenn bei scharfer Spitze und hohem Gasdruck an der Spitzenoberfläche eine Feldstärke von etwa 10^6 Volt/cm erreicht wird. Dann kann das äußere Feld die Austrittsarbeit der Metallelektronen leisten: die Elektrode wird zur ergiebigen Elektronenquelle durch *„pulling out effect"*. In diesem Zustande sind die Ionisationsverhältnisse im Gasraum für die Elektronennachlieferung belanglos geworden, die Spitze wurde *„unempfindlich"*[3]).

Der bisher geschilderte klare Tatbestand wird experimentell durch eine Reihe *Komplikationen sekundärer Art* verschleiert: Die Kontraktion der Entladung an den Spitzenelektroden ruft auch schon bei kleinen Strömen erhebliche Erwärmungen und Dichteänderungen im Gase hervor. Die

---

[1]) Beispielsweise müssen zuerst metastabile Zustände gebildet werden, aus denen durch Lichtabsorption oder Stoß die Ionisationsstufe erreicht wird oder ähnliches. — [2]) Durch Druckerniedrigung kann man die Kathode wieder als Elektronenlieferanten heranziehen. Den dabei auftretenden Spannungssturz sowie die charakteristischen Lichterscheinungen an den Elektroden hat J. Stark (Verhandl. d. D. Phys. Gesellschaft **6**, 104, 1904) zuerst beobachtet. — [3]) Hierher gehören wohl die Beobachtungen von P. Pringsheim, Ann. d. Phys. **24**, 145, 1907, sowie das interessante Phänomen der *„Spritzenladung"*, das Güntherschulze und Fricke kürzlich entdeckten (ZS. f. Phys. **86**, 463, 1933; **92**, 728, 1934). Diese Autoren erhalten „Elektronen aus einer Kathode, die aus einem Halbleiter mit aufgebrachter, äußerst dünner, feingepulverter Oxydschicht besteht, mit solcher Geschwindigkeit herausspritzen, daß keinerlei Kathodenfall zur Aufrechterhaltung der Gasentladung erforderlich ist". Offenbar liegt folgendes vor: Die positiven Ionen der Gasentladung laden die isolierenden Kristallkörner auf. Diese liegen wie ein positives Gitter auf der Kathode in so geringem Abstand, daß die Feldstärke zum „pulling out effect" ausreicht. Durch die Löcher zwischen den Kristallkörnern werden die Elektronen wie durch ein Zugnetz herausbeschleunigt. Die Halbleiterschicht verhindert einen direkten Kurzschluß des Kristallkorngitters mit der Kathode. In ähnlicher Weise können durch isolierenden Staub und Oberflächenschichten Störungen bei der Spitzenentladung vorkommen.

Spitzen werden von der Entladung in ihrer Form verändert durch Erhitzung und chemischen Angriff, Kathodenzerstäubung und Staubansatz. Der Gasgehalt der Spitzen ändert sich und ihre Oberflächenschicht, dadurch Leitfähigkeit und Austrittsarbeit. Alle die vom Photoeffekt her bekannten Störungen erscheinen und darüber hinaus noch die Störungen im Zünd- und Brennzustand durch Gasverunreinigungen, die bekanntlich schon in kleinsten Dosen durch Abfangen der Elektronenenergie und Wirkung auf metastabile Zustände eine Entladung stark beeinflussen können.

Endlich liegt eine große Schwierigkeit in der Tatsache, daß eine Spitze nicht aus einem Punkt besteht, sondern aus einer ganzen *Elektrodenkonfiguration*. Und die Konfiguration ist nicht einmal geometrisch konstant, sondern dank der Raumladungsbildung eine *Funktion der Betriebsbedingungen*: Setzt z. B. die Entladung an einer positiven Spitze ein und verrundet sie durch den Raumladungsaufbau, so können sich die Feldbedingungen für einen weiter rückwärts gelegenen Elektrodenteil verbessern. Es kommt auch dort zum Ionisationseinsatz, dadurch entstehen wieder Rückwirkungen usw. An einer negativen Spitze kann sich eine einsetzende Entladung am schärfsten Ende durch die Raumladungskontraktion ausblasen (s. 9.), etwas weiter rückwärts stabil sein. Man hat in einer Entladung mit einer *dynamischen Elektrode* zu rechnen, die während des Entladungsprozesses ihre Gestalt vielfach ändern kann. Diese Art Komplikationen kommen in vielen alten Beobachtungen Warburgs und seiner Mitarbeiter[1]) zum Ausdruck.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Als Spitzenentladung ist zu bezeichnen die Glimmentladung im Spitzenfeld, als Coronaentladung dieselbe Entladungsstufe im Zylinderfeld[2]). Der inhomogene Feldverlauf ruft eine Reihe unerwarteter Erscheinungen hervor, wie sich auch im folgenden noch zeigen wird. Diese Erscheinungen werden verständlich bei systematischer Anwendung des Prinzipes der stehenbleibenden Raumladung (vgl. 2.).

9. Spitzenzähler und Zählrohre. Die Zählerscheinung war im Abschnitt 6 kurz für das homogene Feld behandelt worden, indem „Zählgebiete" und „Zählbedingungen" angegeben wurden. Für den technisch wichtigeren Fall des inhomogenen Feldes führt dieselbe Beschreibungsweise zum Ziele. Daß

[1]) E. Warburg, Handb. d. Phys. XIV, S. 149 ff. — [2]) Die nächste Entladungsstufe, die Büschelentladung, wird vielfach auch als Coronaentladung bezeichnet, ohne daß der physikalische Unterschied beachtet wird. Vgl. hierüber und über die Bedeutung der Raumladung für die Stufenentwicklung A. v. Hippel, l. c., und Ergeb. d. exakt. Naturwissensch., Bd. XIV.

die Sachlage erheblich komplizierter wird und eine getrennte Behandlung der positiven und negativen Entladungsform erfordert, folgt aus den letzten Überlegungen (s. 7. und 8.). Der sauberen Randbedingungen wegen wird im folgenden das *Zylinderfeld* behandelt und aus Raumgründen nur der prinzipielle Gedankengang skizziert.

Für den Elektrodenabstand d im homogenen Felde tritt die Differenz der Radien $r_a - r_i$ (Fig. 12) von Außenzylinder und Innendraht ein. Zur Aufnahme der Zündspannungskurve bei konstantem Gasdruck als Funktion dieses Abstandes denkt man sich den Drahtradius r_i von der Dicke r_a aus auf Null zusammenschrumpfen und jeweils die Zündpunkte aufgesucht, für die nach dem geometrischen Feldverlauf die Zündbedingung (3) erfüllt ist. Solange der Elektrodenabstand $r_a - r_i$ klein ist gegenüber der Elektrodenkrümmung, besteht praktisch die Situation des homogenen Feldes (s. Fig. 4). Die Zündspannung fällt mit wachsendem Abstand von den hohen Werten der behinderten Entladung ab durch das Minimum des „normalen Kathodenfalles" und beginnt wieder zu steigen. Die geometrische Feldkontraktion um den dünner werdenden Draht erzwingt einen *zweiten Abfall* der Zündspannung; es bildet sich um den Draht ein Fallraum wachsender Feldstärke aus mit verbesserten Stoßionisationsbedingungen. Diese Feldkontraktion überschreitet ihr Optimum (s. Fig. 12), wenn die Stoßzahl in dem geometrischen Fallraum um den Draht nicht mehr auszureichen beginnt, um den Feldverlauf voll zur Stoßionisation auszunützen. Wieder ist auch im zweiten Minimum der normale Kathodenfall erreicht. Mit wachsender Verringerung des Drahtquerschnittes muß die Zündspannung erneut ansteigen[1]).

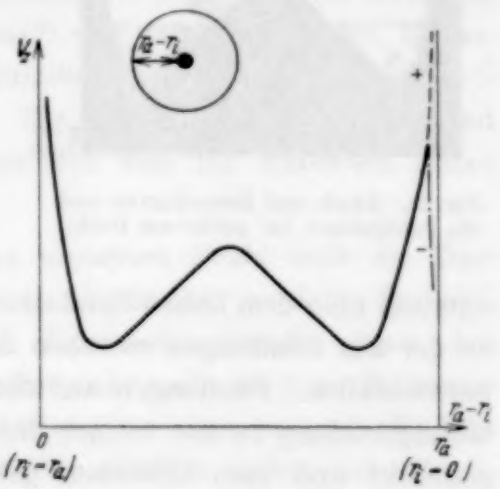


Fig. 12. Zündspannungskurve im Zylinderfeld.

Für die Zündspannung ist nach Definition (s. 3.) nur der geometrische Feldverlauf ohne Raumladungen maßgebend. Dementsprechend tritt in der Zündspannungskurve Fig. 12 erst im letzten Teil des Verlaufes ein Polaritätseinfluß hervor, wenn es sich um die Elektronennachlieferung

[1]) Die Höhe des Maximums G in der Zündspannungskurve hängt vom Gasdruck p und den geometrischen Dimensionen der Elektroden ab. Das Maximum kann zum Verschwinden gebracht werden.

handelt[1]). *Bei positivem Draht* setzt die Elektronennachlieferung vom Kathodenzylinder langsam aus, wenn das Feld am Zylinder zu schwach und der Abstand zu groß wird. Die *Spannung steigt steil an*, um die Nachfuhr aus dem Gase (s. 8.) zu sichern. *Bei negativem Draht* kann die steile Feldkontraktion um den dünner werdenden Draht zum „pulling out effect" führen. Die *Spannung fällt jäh ab*, weil die Entladung ohne Stoßionisation und Gleichgewichtsbedingung (3) bestehen kann.

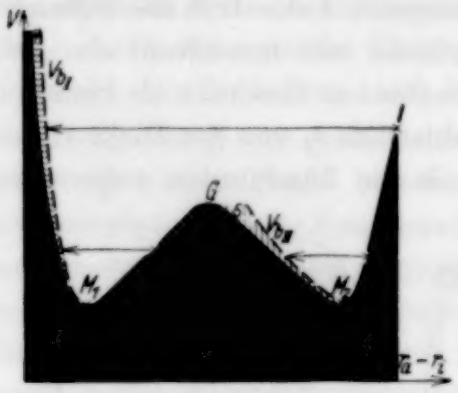


Fig. 13. Zünd- und Brennkurven und die Zählgebiete bei positivem Draht.

Für den Verlauf der Brennspannungskurven ist die Raumladungsbildung entscheidend (s. 4.) *und daher die Polarität ausschlaggebend.* Bei *positivem Draht* wirkt die positive Raumladung im Sinne einer Vergrößerung von r_i (s. 7.), also Verkleinerung des Elektrodenabstandes $r_a - r_i$. Wie in Fig. 4 entsteht über dem linken Zündast eine Brenncharakteristik (V_b I in Fig. 13), zu der alle Zündungen zwischen dem Minimum M_1 und dem Maximum G herüberfallen. Zündungen auf dem linken Ast werden durch die Raumladungsbildung in das Gebiet der unselbständigen Entladung 1 hinübergedrückt und zum Erlöschen gebracht, und ganz entsprechend führen Zündungen auf dem fallenden Ast zwischen G und M_2 in das Löschgebiet 2 hinein. Die Spannung muß hier gesteigert werden bis zur Brenncharakteristik V_b II, wenn man wieder Brennzustände erhalten will. Auf dem rechten Zündast endlich verbessert die Raumladungsbildung die Stoßzahl

[1]) Das ist nicht streng richtig. Die Höhe der Elektronenlawinen und die Elektronennachlieferung hängt im homogenen Felde auch von der *Richtung* des Potentialgefälles ab. Die Feldausnutzung für die Stoßionisation kann sehr verschieden ausfallen, je nachdem das Primärelektron am negativen Draht beginnt oder die Lawine in der steilen Feldzone des positiven Drahtes endet (s. 7.). Die höhere kinetische Aufprallenergie der positiven Ionen am negativen Draht kommt der Elektronenauslösung γ zugute, während für die photoelektrische Nachlieferung δ der negative Außenzylinder mit seiner großen Fläche viel vorteilhafter ist. Im Interesse des Hauptgedankens sind diese weiteren Komplikationen im folgenden vernachlässigt. — Bei hohen Drucken kann außerdem für den positiven Draht die Zündspannung durch ein weiteres Minimum gehen, weil die Glimmentladung in die Büschelentladung umschlägt (vgl. A. v. Hippel, Ergebn. d. exakten Naturwissensch., Bd. XIV). Hierher gehören offenbar die Beobachtungen von J. Goldmann u. B. Wul, C. R. URSS. II, 545, 1934).

und führt die Entladung je nach der Spannungshöhe nach V_b II oder V_b I hinüber[1]).

Im Vergleich der Fig. 7 und 13 wird ein *prinzipieller Unterschied zwischen homogener und inhomogener Feldanordnung* sichtbar: Im homogenen Felde hatte die Glimmentladung nur die *eine* Möglichkeit der Selbststabilisierung durch das Gegeneinanderwirken von Stoßausbeute W_i und Stoßzahl Z (s. 2.). Im Falle des positiven Drahtes hingegen gibt es noch eine *zweite Möglichkeit der Stabilisierung*. Die Entladung kann in der Brennkurve V_b II (s. Fig. 13) zum Stehen kommen, weil der geometrische Feldabfall der Tendenz der Raumladung, das Feld am Kathodenzylinder zusammenzuziehen, *entgegen*wirkt. Die Entladung brennt dann als dicht um den Draht konzentrierte Glimmentladung[2]) und fällt erst in den Brennzustand V_b I der homogenen Entladung hinüber, wenn die dem Maximum G entsprechende Spannung erreicht ist. Die beiden Brennzustände sind experimentell beobachtet worden[3]), ohne daß man ihr Auftreten bisher näher verstehen konnte.

Für die Brennspannungskurven bei *negativem Draht* muß die Darstellungsmethode gegenüber Fig. 13 etwas abgeändert werden. Bei einsetzender Entladung schiebt sich eine Raumladungsanode gegen den Innendraht vor; also ist r_a nach dem Zünden nicht mehr die feste Fallraumgrenze, auf die sich die bisherige Darstellung beziehen konnte. Es läßt sich jetzt nur von dem Brennzustand ein Bild erhalten, indem jeder Zündspannung für den *geometrischen* Elektrodenabstand $r_a - r_i$ *vertikal* die

[1]) Für den Übergang vom rechten Zündast nach V_b II bedeutet der Pfeilstrich nicht ohne weiteres wie in Fig. 4 eine entsprechende Verkürzung des für die Stoßionisation maßgebenden Fallraumes. Nur wenn sich bei hohen Drucken eine Feldstufe ausbildet (siehe Fig. 10, Kurve V_2), also ein Stück positive Säule auftritt, ist das der Fall. Bei niederen Drucken (siehe Fig. 10, Kurve V_1) bleibt der ganze geometrische Elektrodenabstand Fallraum, die Lichterscheinung am Draht entspricht dem negativen Glimmlicht und der Übergang aus der Zündung rechts in den Brennzustand V_b II ist eigentlich in Fig. 13 nicht darzustellen. — [2]) Die Bezeichnung *Glimmentladung* sollte für beide Brennzustände verwendet werden, um den gemeinsamen Aufbau der Entladungen zu betonen nach Gleichgewichtsbedingung (3) und mit einer Raumladungsverteilung, bei der die Einzellawinen kontinuierlich zusammengeflossen sind. (Gegensatz z. B. Büschelentladung oder Lichtbogen; vgl. A. v. Hippel, Ergeb. d. exakt. Naturwissensch., Bd. XIV). Der Unterschied zwischen den Brennzuständen liegt im Stabilisierungsmechanismus: Auf V_b I kommt wie im homogenen Felde die Raumladungsentwicklung durch Absinken der Stoßzahl Z zum Stehen, auf V_b II durch den geometrischen Feldabfall. Es wäre wohl am zweckmäßigsten, die erste Form einfach als „*Glimmentladung*", die zweite als „*geometrisch stabilisierte Glimmentladung*" zu bezeichnen. — [3]) Sven Werner, ZS. f. Phys. **90**, 387ff., 1934.

zugehörige *kleinste* Brennspannung zugeordnet wird. Die *horizontale* Fallraumkontraktion läßt sich nicht mehr wie in Fig. 13 oder Fig. 4 und 8 zum Ausdruck bringen.

In der *negativen Coronaentladung* wirken im Gegensatz zur positiven Feldabfall und Raumladungsaufbau *gleichsinnig*; sie verlegen den Kathodenfall so nahe an den Draht, wie es die Stoßzahl Z gestattet. Die zweite Stabilisierungsmöglichkeit fällt also aus: es gibt nur *eine* negative Glimmentladungsform, also nur *eine zusammenhängende* Brennspannungskurve. Ihr Verlauf ergibt sich wie folgt:

Links vom Minimum M_1 und rechts von M_2 ist die Stoßzahl Z für den Anstieg der Zündspannungskurve verantwortlich (Fig. 14a). Zündung

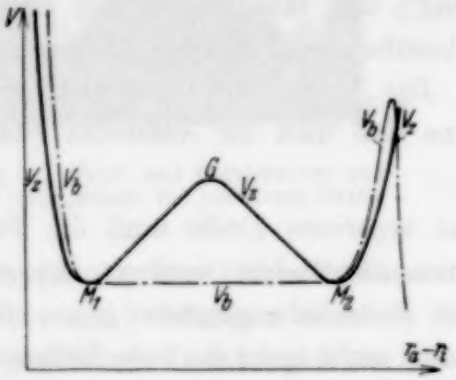


Fig. 14a. Zünd- und kleinste Brennspannung bei negativem Draht.

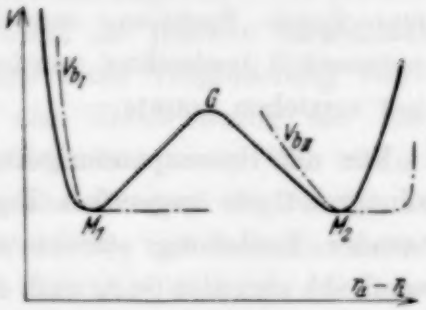


Fig. 14b. Zünd- und kleinste Brennspannung bei positivem Draht.

der negativen Entladung führt auf beiden Ästen zu einer weiteren Kontraktion des Fallraumes, also zum Erlöschen. Die Spannung muß gesteigert werden, um ein Brennen zu erzwingen, also liegt die Brennkurve hier *über* den Zündästen. Umgekehrt führt zwischen den Minima jede Zündung der negativen Entladung zum Brennen, denn die positive Raumladung steigert Feldstärke und Stoßausbeute W_i, während die Stoßzahl Z erst bei weiterer Kontraktion eine Grenze bildet. Die kleinste Brennspannung liegt hier *unter* der Zündspannung und entspricht dem „normalen Kathodenfall", weil sich das Feld frei auf optimale Ausnutzung einstellen kann. Ganz rechts endlich könnte der Brennkurvenzug V_b jäh abfallen, wenn „pulling out effect" (s. 8.) einsetzt.

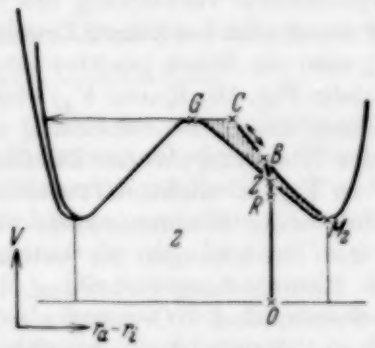


Fig. 15. Betriebsverhalten des zylindrischen Zählrohres mit positivem Draht.

In derselben Darstellungsart würde die positive Coronaentladung aus Fig. 13 der Fig. 14b entsprechen: Von links ab bis zum Maximum G stimmt

der Verlauf mit Fig. 14a überein. Dann geht die Brennkurve diskontinuierlich in V_b II über, während von M_2 nach rechts sich der „normale Kathodenfall" als kleinste Brennspannung einstellt, weil die Raumladung das Feld bis zu dieser optimalen Ausnutzung expandiert. Endlich kann die Nachlieferung der Elektronen aus dem Kathodenzylinder versagen und einen neuen Anstieg bewirken.

10. Prinzipielle Betriebseigenschaften der Zählrohre. Ein Zählrohr mit *positivem* Draht arbeitet normalerweise im Gebiet zwischen G und M_2 (Fig. 13). Sein von Werner in Fig. 9 gemessenes Betriebsverhalten ist in Fig. 15 noch einmal nach unserer Darstellung gegeben in der Spannungskurve von 0 bis C: Von 0 bis R herrscht praktisch Proportionalverstärkung („gasverstärkter Photostrom"). Mit Annäherung an den Zündspannungspunkt Z (entsprechend V_{As} in Fig. 9) steigt die Stromstärke sehr steil an (s. 1.). Zwischen Z und B im Zählgebiet 5 verhindert, wie oben in 9. gezeigt, das Auftreten der positiven Raumladung einen stationären Brennzustand. In B ist die für dieses Rohr kleinstmögliche Brennspannung erreicht („V_{min}"

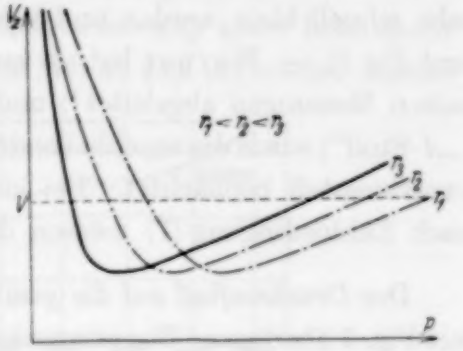


Fig. 16a. Verschiebung der Zündspannungskurven (schematisch) bei Verkleinerung des Drahtdurchmessers.

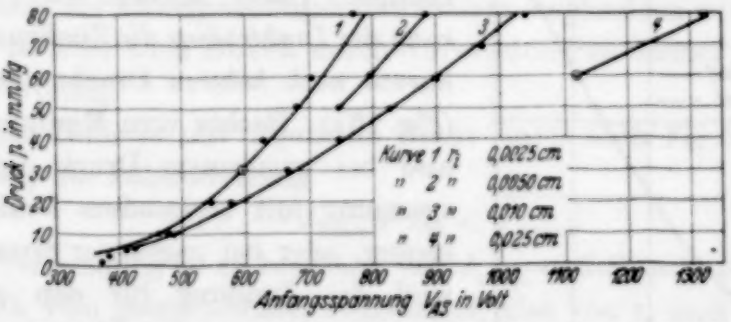


Fig. 16b. Zündspannung am positiven Rohr als Funktion des Druckes (nach Werner).

bei Werner); B liegt etwas links über Z, weil die Raumladung den Drahtradius scheinbar vergrößert. Weitere Spannungssteigerung führt schräg aufwärts entlang der Brennecharakteristik V_b II nach C; die Raumladung hat den effektiven Drahtradius bis an eine kritische Grenze vergrößert. In C schlägt die um den Draht konzentrierte Entladung in den Brennzustand V_b I um, unter Verlagerung des Kathodenfalls an den Außenzylinder; die charakteristische Unterteilung der Glimmentladung wird bequem sichtbar.

Das Rohr zählt, wenn man durch einen Vorschaltwiderstand R_a die Betriebsspannung unter V_{bB} herabdrückt, also die *Zählbedingung* erfüllt (vgl. 6.)

$$V_a - J_{bB} F R_a < V_{bB}. \tag{11}$$

Das Rohr entläd sich dann im ersten Zählstoß bis in die Nachbarschaft von V_{bB}. Kommen weitere Ionisationsakte vor der Wiederaufladung zustande, so geht die Entladung bis Z herab. Tiefere Spannungen werden praktisch nicht erreicht, weil unter dem Zündpunkt die Ionisationslawinen sehr schnell klein werden und keine neuen Lawinen mehr auslösen (vgl. 1. und Fig. 9). — Werner hat als erster eine (11) analoge Zündbedingung aus seinen Messungen abgeleitet[1]) und den großen Entladungsstoß bis nach B („A-Stoß") sowie die anschließenden kleineren zwischen B und Z („B-Stöße") experimentell beobachtet. Bei einer Zählentladung im homogenen Felde nach Zählbedingung (7) müssen die „B-Stöße" ausbleiben.

Der *Druckeinfluß* auf die positive Zählentladung läßt sich im Vergleich mit Fig. 5 überlegen: Wie erinnerlich, wird im Minimum der Zündspannungskurve das Feld für die Lawinenbildung optimal ausgenutzt, links von ihm wird die Stoßzahl zu klein, rechts steigen die Bremsverluste der Elektronen. Diese Situation bleibt prinzipiell für das inhomogene Feld dieselbe, nur bedeutet die geometrisch erzwungene Kontraktion des Feldes um den Draht eine Verkürzung des wirksamen Stoßraumes. Daher werden *mit Verkleinerung des Drahtradius die Zündspannungskurven nach höheren Drucken verschoben* (Fig. 16a). Rechts vom Minimum steigt also bei gegebenem Druck die Zündspannung mit steigendem Drahtdurchmesser, oder bei gegebener Spannung V wird die Zündung für den größeren Drahtdurchmesser bei kleinerem Druck erreicht. Dem entsprechen die experimentellen Beobachtungen von Werner, Fig. 16 b. Die Zündspannungskurve Fig. 17 von Werner läßt weiter erkennen, wie bei kleinen Drucken das Minimum erreicht und überschritten wird. Eine formale Extrapolation der Kurve mußte hier fehlschlagen, während sich sonst die von Werner eingeschlagene Ähnlichkeitsbetrachtung[1]) gut bewährte.

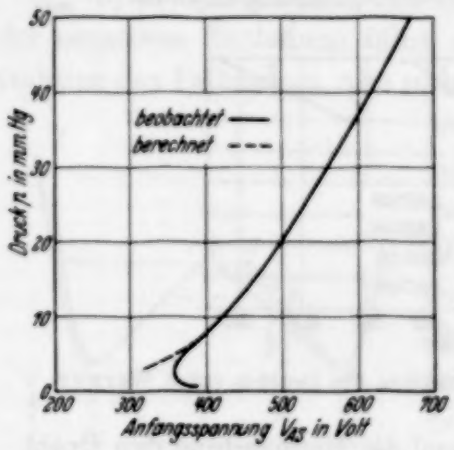


Fig. 17. Der Zündspannungsverlauf bei kleinem Druck (nach Werner).

[1]) Sven Werner, l. c.

Die *Abhängigkeit der Zählkurven vom Drahtdurchmesser*, wie sie Henning und Schade in Fig. 18 finden[1]), ist aus Fig. 16a und 15 abzulesen: Dem größeren Drahtdurchmesser entspricht eine größere Zünd- und Brennspannung, also eine größere Minimumstromdichte. Außerdem ist der Querschnitt der Entladung, also F in Gleichung (11) größer. Daher steigt die Breite des konstanten Zählbereiches mit dem Drahtdurchmesser.

Daß sich die Verbreiterung des Zählbereiches mit wachsendem Druck durch den Anstieg der Minimum-Stromdichte mit dem Druck erklärt (siehe Fig. 6), haben Henning und Schade schon gesehen.

Bosch beobachtet einen *Ausfall der Zählerscheinung* unter besonderen Gasbedingungen. Wie oben unter 5. erwähnt, ist an sich ein solcher Ausfall

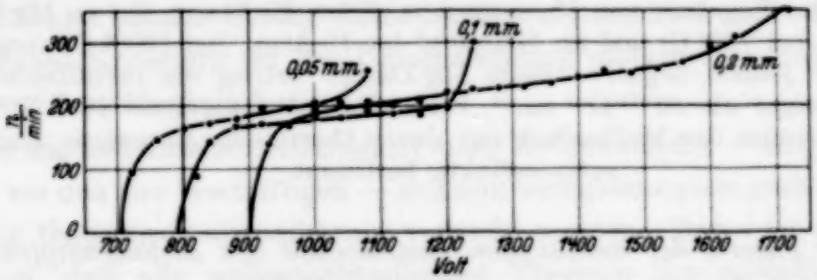


Fig. 18. Zahl der Zählstöße als Funktion der Spannung am positiven Rohr (Zählkurve nach Henning und Schade).

zu erwarten, wenn der rechte Zündast horizontal verläuft; es gibt dann keine Minimumstromdichte und die Zählbedingung gilt nicht. Auch muß das Eintreten dieses Falles sehr von der Gaszusammensetzung abhängen, weil die Form der Zündspannungskurve extrem empfindlich auf sie reagiert. Vielleicht ist aber auch Bosch durch Verwendung zu kleiner Widerstände getäuscht worden.

Für das Zählrohr mit negativem Draht lautet nach Fig. 14a zwischen M_1 und M_2 die Zählbedingung

$$V_a - J_{b\,\min} F R_a < V_{b\,\min}. \tag{12}$$

Bei ihrer Verwendung ist zu beachten, daß $J_{b\,\min}$ und F (siehe 5.) außer vom Druck noch vom geometrischen Feldverlauf, also von r_a und r_i abhängen.

Zusammenfassend scheint es so — wenn man noch die unter 8. angedeuteten Komplikationsmöglichkeiten berücksichtigt —, daß sich wohl alle bisher beobachteten Zählerscheinungen von dem hier in seinen prinzipiellen Grundlagen skizzierten Raumladungsstandpunkt aus verstehen lassen. Ausdrücklich sei dabei noch einmal unterstrichen, daß viele einzelne Punkte schon von den verschiedensten Autoren gesehen worden sind.

Kopenhagen, Institut f. theoret. Physik d. Universität, 1. Sept. 1935.

[1]) E. Henning und R. Schade, ZS. f. Phys. **90**, 605, 1934.

Über die elektrische Leitfähigkeit komprimierter Metalldämpfe.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1935.)

Auf Grund der Blochschen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit kann man ungefähr abschätzen, wie groß die metallische Leitfähigkeit eines Metall*dampfes* in Abhängigkeit von der Dichte sein könnte. Man erhält z. B. für Kaliumdampf von 1200° C bei 1 Atm. die Größenordnung $10^{-19}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, bei 10 Atm. aber schon $10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Es scheint also nicht völlig aussichtslos, experimentell bei Metalldämpfen unter erhöhtem Druck eine metallische Leitfähigkeit zu finden. — Das Ergebnis von Messungen in dieser Richtung, die an Hg-Dampf bis 35 Atm. (bei 730° C) und an K-Dampf bis 10 Atm. (bei 1200° C) ausgeführt wurden, war jedoch negativ. Beim Hg-Dampf betrug die metallische Leitfähigkeit weniger als $10^{-12}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, bei K-Dampf weniger als $10^{-7}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die untere Grenze der Meßbarkeit war durch thermische Emissions- und Ionisationseffekte bestimmt.

1. *Zur Theorie der metallischen Leitfähigkeit von Metalldämpfen.*

Unter *metallischer* Leitung soll hier und im folgenden verstanden werden eine Elektronenleitung, die *nicht* durch thermische Effekte (Elektronenemission der Elektroden, thermischer Ionisation usw.) bedingt ist, die vielmehr ein Wandern von Valenzelektronen der betreffenden Atome *allein* unter der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes darstellt. Eine solche metallische Leitung muß, wenn auch in sehr geringem Maße, auch in einem Metall*dampf* möglich sein, da die hohen und breiten Potentialschwellen, die bei den verhältnismäßig großen Atomabständen des Dampfes zwischen den einzelnen Atomen bestehen, nach der Wellenmechanik einen Elektronenübergang nicht vollständig unterbinden können. Die metallische Leitfähigkeit wird mit Verringerung des Atomabstands, also Steigerung der *Dichte* des Dampfes stetig und sehr rasch wachsen müssen, um bei der Dichte des festen, bzw. flüssigen Metalls den normalen Wert der Größenordnung $10^{5}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, wie er ja bei den meisten einheitlichen Metallen vorliegt, zu erreichen. An dieser Betrachtung ändert es nichts, daß bei üblichen, erreichbaren Temperaturen die Dichteskale nicht lückenlos von kleinen Werten bis zur Dichte des festen Zustands verfolgt werden kann, da man sich dabei weit unter den sehr hoch liegenden kritischen Temperaturen der Metalle befindet. Gegenüber der sehr starken *Dichte*abhängigkeit der metallischen Leitfähigkeit, die nachher noch im einzelnen abzuschätzen versucht wird, ist bei konstanter Dichte die Abhängigkeit von der *Temperatur*

auch im Dampfzustand wohl nur schwach, etwa von demselben Ausmaß wie beim festen oder flüssigen Metall.

Da Metalldämpfe hoher Dichte nur bei höheren Temperaturen existenzfähig sind, wird *neben* der metallischen Leitfähigkeit immer auch eine thermisch bedingte Leitfähigkeit vorhanden sein, die sich gegen die metallische Leitfähigkeit — theoretisch und experimentell — schwer ganz scharf abgrenzen läßt. Diese thermisch bedingte Leitfähigkeit wird aber im Gegensatz zur metallischen eine sehr starke *Temperatur*abhängigkeit zeigen müssen, während ihre *Dichte*abhängigkeit gering ist, und sogar im umgekehrten Sinn geht wie bei der metallischen Leitfähigkeit, da die thermisch freigesetzten Träger (Elektronen oder Ionen) in Dämpfen höherer Dichte eine kleinere Beweglichkeit haben. Gerade dieser letztere Unterschied wird experimentell ein sicheres Kriterium für die Unterscheidung metallischer und thermisch bedingter Leitfähigkeit liefern.

Für die metallische Leitfähigkeit eines Metalldampfes — allein mit dieser wollen wir uns hier beschäftigen — soll nun wenigstens ganz grob die Größenordnung theoretisch abzuschätzen versucht werden. Dabei ist zunächst zu beachten, daß alle wellenmechanischen Theorien der metallischen Leitfähigkeit von der *periodischen Anordnung* der Metallatome im Gitter Gebrauch machen. Die manchmal vertretene Ansicht, daß diese periodische Anordnung eine notwendige Bedingung für das Auftreten einer metallischen Leitfähigkeit *überhaupt* sei, ist aber sicher nicht richtig. Die Rechnung mit periodischer Anordnung ist vielmehr eben der einzige mathematische Ansatz, mit dem man *rechnerisch* weiterkommt, und darüber hinaus natürlich eine gute Annäherung für den festen Zustand. Schon die experimentelle Tatsache, daß Metalle geschmolzen dieselbe Größenordnung der Leitfähigkeit zeigen wie im festen Zustand, zeigt, daß auch starke Abweichungen von der periodischen Anordnung auf die Leitfähigkeit keinen sehr großen Einfluß haben, solange die mittleren Atomabstände ungefähr gleich bleiben. Wir werden also zur Abschätzung der Leitfähigkeit im Metalldampf zunächst von der statistischen Verteilung der Atome absehen, und nur mit einem *mittleren* Atomabstand rechnen. Der Einfluß der statistischen Verteilung soll dann später noch kurz diskutiert werden.

Wir haben in bezug auf die Leitfähigkeit streng zu unterscheiden zwischen zwei Gruppen von Metallen: solchen, deren „Energiebänder" alle voll besetzt sind, und solchen, bei denen dies nicht der Fall ist. Zu der ersten Gruppe gehört z. B. Quecksilber, bei dessen Atomen der 6 *s*-Zustand von zwei Valenzelektronen eingenommen wird, also voll besetzt ist. Diese Tatsache des isolierten Atoms wird man auch auf das aus den 6 *s*-Zuständen

entstandene Energieband des kompakten Metalls übertragen können, mindestens im Dampfzustand, wo die gegenseitige Beeinflussung der Atome gering, und jedes „Band" nur ein etwas verbreitertes Atomenergieniveau ist. Zur zweiten Gruppe gehören insbesondere die Alkalimetalle, die ihre Valenzelektronen-*s*-Niveaus nur mit *einem* Elektron besetzt haben, während nach dem Pauli-Prinzip zwei darauf Platz hätten.

Die Metalle der ersten Gruppe können bekanntlich nur dadurch metallisch leiten, daß das höchste vollbesetzte Energieband sich mit dem nächsthöheren (nicht besetzten) überdeckt, was im festen und flüssigen Zustand offenbar immer erfüllt ist. Diese Überdeckung kann aber mit steigendem Atomabstand verschwinden, da die Bänder dabei immer schmaler werden. Ein solches Metall wird also bei Unterschreitung einer bestimmten Dichte seine metallische Leitfähigkeit völlig verlieren, da die Erreichung des nächsthöheren Energiebandes über eine endliche Lücke hinweg eine „thermische Anregung" voraussetzt, also einen typisch thermisch bedingten Leitungsvorgang darstellt.

Die Metalle der zweiten Gruppe sind metallische Leiter, ohne eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Bändern nötig zu haben. Die Leitung erfolgt ausschließlich innerhalb des *einen*, teilweise besetzten Energiebandes, und wird daher auch bei beliebig großen Atomabständen nicht prinzipiell aufgehoben. Bei diesen Metallen wird man also eher eine metallische Leitfähigkeit im Dampfzustand erwarten können.

Eine Abschätzung der Größe der Leitfähigkeit läßt sich bei den Metallen der ersten Gruppe schlecht durchführen, da man über die Lage und Breite der Energiebänder und deren Änderung mit dem Atomabstand zu wenig weiß.

Bei den Metallen der zweiten Gruppe ist aber eine Abschätzung möglich. Nach der Blochschen Theorie[1]) der metallischen Leitfähigkeit ist im Falle fest gebundener Elektronen (also großer Atomabstände) der wesentliche[2])

---

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1929. — [2]) Man kann etwa so schließen: Nach Bloch ist die Energie eines Zustandes mit den Quantenzahlen klm:

$$\varepsilon_{klm} = \alpha - 2\beta\,(\cos(C_1 k) + \cos(C_2 l) + \cos(C_3 m)).$$

Die *Beschleunigung* eines Elektrons dieses Zustandes durch ein äußeres Feld $\mathfrak{E}$ in der x-Richtung ist nun proportional $\mathfrak{E}\,\frac{\partial\,\varepsilon_{klm}}{\partial k}$, d. h. proportional $\mathfrak{E}\beta$. β ist also eigentlich der dichteabhängige Faktor eines zeitlich linear ansteigenden Stromes, der bei konstantem Feld entstehen würde, wenn *keine* Energie in Wärme verwandelt würde. Da nun der Grad der Energieübertragung an die Wärmebewegung sicher (im Verhältnis zu der expotentiellen Dichteabhängigkeit des Faktors β) nur schwach von der Dichte abhängt, stellt β auch den *wesentlichen* dichteabhängigen Faktor des *stationären* Stromes dar, der durch Wechselwirkung mit der Wärmebewegung zustande kommt.

dichteabhängige Faktor in der Leitfähigkeit das über den ganzen Raum erstreckte „Übergangsintegral"

$$\beta = \int U' \varphi_1 \varphi_2 \, d\tau, \tag{1}$$

wo φ_1 die Eigenfunktion des betrachteten Atoms, φ_2 diejenige eines Nachbaratoms und U' das Potential aller Atome außer dem betrachteten bedeutet. Bei genügend großem Atomabstand r ist dies nahezu proportional mit $\varphi(r)$, dem Wert der Eigenfunktion eines isoliert gedachten Atoms am Ort des Nachbaratoms.

Der radiale Verlauf der Eigenfunktion stellt also in groben Zügen auch die Abhängigkeit der metallischen Leitfähigkeit vom mittleren Atomabstand dar.

Für Alkaliatome[1]) ist nun nach Thoma[2]) die asymptotische Lösung der Schrödinger-Gleichung für das s-Elektron für großen Kernabstand von der Form:

$$\varphi(\varrho) \sim e^{-\sqrt{\frac{E}{E_0}}\varrho} \cdot \varrho^{\left(\sqrt{\frac{E_0}{E}}-1\right)} \left\{1 + \frac{A_1}{\varrho} + \frac{A_2}{\varrho^2} + \cdots\right\}, \tag{2}$$

wo $\varrho = r/r_H$, $r_H = 5{,}3 \cdot 10^{-9}$ cm der „Wasserstoffradius", E die Ionisierungsspannung des betreffenden Atoms, $E_0 = 13{,}6$ Volt diejenige des Wasserstoffatoms ist.

Für *Kalium* ($E = 4{,}32$ Volt), für das die Rechnung weiter durchgeführt werden soll, wird z. B. wenn noch die geschweifte Klammer durch 1 ersetzt wird:

$$\varphi(\varrho) \sim \varrho^{0{,}8} \cdot e^{-0{,}56\,\varrho^3}). \tag{3}$$

Es sind nun in Tabelle 1 für festes Kalium, ferner für Kaliumdampf von 1200° C und 1 Atm., sowie 10 Atm. die Atomabstände und die zugehörigen relativen Werte der Eigenfunktion $\varphi(\varrho)$ nach (3) ausgerechnet. Ordnet man dem festen Zustand die normale Größenordnung der Leitfähigkeit von $10^5\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu, so ergeben sich proportional zu $\varphi(\varrho)$ für die Leitfähigkeiten des Dampfes bei 10 Atm. und bei 1 Atm. die in der letzten Kolonne angegebenen Größenordnungen.

---

[1]) Es ist durchweg mit *atomaren* Dämpfen gerechnet. Nach den Messungen von Carelli u. Pringsheim (ZS. f. Phys. **44**, 643, 1927) läßt sich der Gehalt an K_2-Molekülen im vorliegenden Fall zu weniger als 10% abschätzen, was die Leitfähigkeit noch nicht *größenordnungsmäßig* verändern würde. — [2]) A. Thoma, ZS. f. Phys. **94**, 621, 1935, Formel (4). Das dort gebrauchte R ist gleich $\varrho \cdot \varphi$. — [3]) Die Verwendung der von Thoma, ZS. f. Phys. **95**, 539, 1935 angegebenen analytischen Ausdrücke für die Eigenfunktionen der Alkaliatome kommt hier — abgesehen von Rechenfehlern in den dort angegebenen Konstanten — deswegen nicht in Frage, weil diese Ausdrücke an die *Maxima*, also bei *kleinen* Atomabständen angepaßt sind, und bei den *großen* Atomabständen, die wir hier brauchen, um viele Zehnerpotenzen vom wirklichen Verlauf abweichen.

Tabelle 1.

	$\bar{r}$ cm	ϱ	$\varphi(\varrho)$	Leitfähigkeit Ω^{-1} cm^{-1} (Größenordnung)
Festes Kalium	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$	8,5	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{5}
1200° C { K-Dampf 10 Atm. . . .	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	51	$9 \cdot 10^{-12}$	10^{-5}
1200° C { K-Dampf 1 „ . . .	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$	110	$8 \cdot 10^{-26}$	10^{-19}

Aus den Ergebnissen der Abschätzung geht hervor, daß Kaliumdampf von Normaldruck sicher noch keine meßbare metallische Leitfähigkeit zeigt, daß aber bei höherem Druck eventuell eine Leitfähigkeit zu messen sein sollte. Es muß hier allerdings noch mit ein paar Worten auf den Einfluß der statistischen Anordnung der Atome im Dampf eingegangen werden. Wir haben bisher einfach mit einem *mittleren* Atomabstand gerechnet. Nun gibt es im Dampf aber kleinere und größere Atomabstände, und wegen des außerordentlich raschen Absinkens der Elektronenübergangsmöglichkeit mit wachsendem Atomabstand werden sich die besonders *großen* Atomabstände viel ungünstiger auf die Leitfähigkeit auswirken, als die einfache Mittelung ergibt. Durch diesen Effekt könnten die geschätzten Leitfähigkeitswerte noch um mehrere Zehnerpotenzen herabgedrückt werden.

Andererseits darf nicht außer acht gelassen werden, daß schon infolge der vielen Vernachlässigungen und Vereinfachungen die Abschätzung der Leitfähigkeiten im Dampf um einige Größenordnungen unsicher ist, so daß man abschließend ihr Ergebnis vorsichtig nur dahin aussprechen kann: *die theoretische Abschätzung schließt für Kaliumdampf von 10 Atm. eine experimentelle Meßbarkeit der metallischen Leitfähigkeit nicht mit Sicherheit aus.*

II. Die Meßmethoden.

Der Messung sehr kleiner metallischer Leitfähigkeiten eines Metalldampfes stellen sich zwei beträchtliche Schwierigkeiten entgegen. Erstens leitet bei dem verhältnismäßig hohen Temperaturen, die man bei den Metalldämpfen anwenden muß, um größere Dichten zu erhalten, jedes feste „Isoliermaterial", z. B. Quarzglas, schon mehrere Zehnerpotenzen mal *besser* als der zu untersuchende Dampf. Und zweitens spielen, eben wieder der unvermeidlichen hohen Temperatur wegen, *thermische* Prozesse, wie Elektronenemission der Elektroden, thermische Ionisation der Metallatome des Dampfes an den heißen Wänden usw., schon eine beträchtliche Rolle und verursachen eine thermisch bedingte Leitfähigkeit, die unter Umständen die gesuchte metallische Leitfähigkeit weit überwiegt.

Die erste Schwierigkeit läßt sich durch geeignete Kunstgriffe überwinden. Die zweite Schwierigkeit ist aber prinzipiell nicht zu beseitigen und

ist daran schuld, daß die Meßmöglichkeit zu kleinen metallischen Leitfähigkeiten hin nicht etwa durch die Empfindlichkeit des Galvanometers, sondern schon viel früher eben durch diese thermischen Effekte begrenzt wird. Dabei ist es sehr störend, daß gerade bei den Alkalimetallen, die theoretisch am ehesten eine meßbare metallische Leitfähigkeit des Dampfes zeigen sollten, wegen ihrer niederen Ionisierungsspannung auch die thermisch bedingte Leitfähigkeit besonders hoch liegt.

Die Leitfähigkeitsmessung selbst kann im Dampf nach einer statischen Methode oder nach einer Strömungsmethode ausgeführt werden. Bei der *statischen* Methode bleibt der ganze Dampfraum mit der flüssigen Metalloberfläche im thermischen Gleichgewicht, d. h. ursprünglich ist der ganze Raum mit flüssigem Metall gefüllt, von dem der oberste Volumteil durch örtliche Erhitzung in Dampf verwandelt wird. Die Grenzfläche Flüssigkeit–Dampf stellt sich an derjenigen Stelle des Ofens ein, bei deren Temperatur der Dampfdruck des Metalls gleich dem angewandten äußeren Druck ist. Im Dampfraum befinden sich zwei isolierte Elektroden, zwischen denen die Leitfähigkeit gemessen wird.

Die einfachste denkbare Anordnung (Fig. 1 a) bei der als Elektroden einfach die flüssigen Metallsäulen in einem umgekehrten *U*-Rohr dienen, dessen oberer Teil *a* den Dampf enthält, ist deswegen unbrauchbar, weil bei ihr ein beträchtlicher Strom durch das erhitzte Quarzrohr *b* fließt, der eine Leitfähigkeit des Dampfes vortäuscht, ja sogar eine Druckabhängigkeit dieser Leitfähigkeit, indem ja die Stellung der beiden Menisken, und damit die Länge des in den Stromkreis eingeschalteten Quarzrohrteils druckabhängig ist. Da bei den in Frage kommenden Temperaturen der Quarz mehrere Zehnerpotenzen mal besser leitet als der Metalldampf (speziell Quecksilberdampf), ist eine Messung auf diesem Wege völlig ausgeschlossen.

Um eine brauchbare Methode zu erhalten, muß eine Art „geerdeter Schutzring" angewandt werden, der die über den Quarz fließenden Ströme vom Galvanometer fernhält. Eine zweckmäßige Anordnung ist (schematisch) in Fig. 1 b dargestellt. Im Dampfraum *a* stehen die Elektroden *b* und *c*, deren Zuleitungen in Quarzröhrchen *d* und *e* durch das flüssige Metall *f* hindurch nach unten herausgeführt sind. Dieses letztere selbst, das mit einer dritten Elektrode *g* in Verbindung steht, bildet den „Schutzring". Strom, der aus der Zuleitung zur Elektrode *b* durch die Wand des heißen Quarzrohres *d* hindurch in das flüssige Metall *f* fließt, wird durch die Elektrode *g* abgeleitet. Durch das Galvanometer kann *nur* Strom fließen, der durch den *Dampf a* gegangen ist. Allerdings ist, wie man aus der Figur sieht, dem Galvanometer der (Wand-) Widerstand des heißen Quarzrohres *e* parallel

geschaltet. Solange dieser, wie es bei den Versuchen mit Quecksilberdampf der Fall war, aber noch 10^6 bis $10^7\ \Omega$ beträgt, ist dies selbst bei einem hochempfindlichen Galvanometer von 10^3 bis $10^4\ \Omega$ praktisch ohne Einfluß auf dessen Empfindlichkeit. Man überlegt sich jedoch leicht, daß wegen dieser *unvermeidlichen* Parallelschaltung man bei derartigen Messungen auch nach einer elektrometrischen Methode keine höhere Meßempfindlichkeit erreichen könnte als mit einem guten Galvanometer.

Die statische Methode hat den Vorteil, nur eine einmalige Substanzmenge zu brauchen, die Schwierigkeiten der fortlaufenden Verdampfung

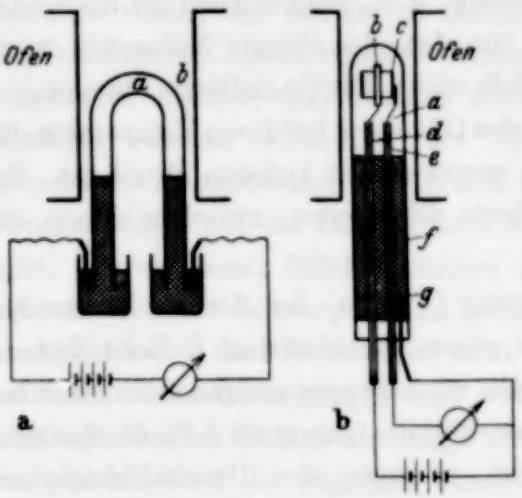


Fig. 1. Meßanordnungen nach der statischen Methode (schematisch).

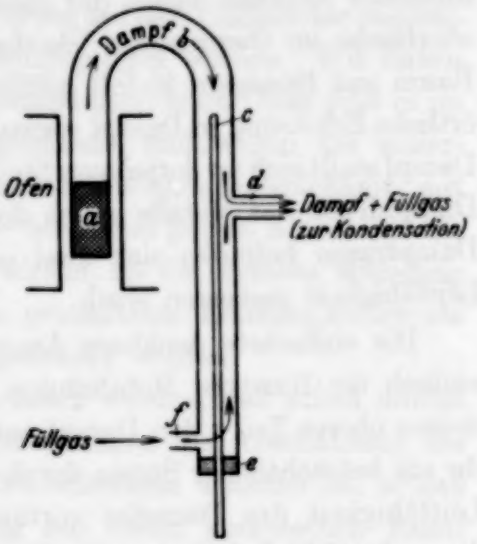


Fig. 2. Meßanordnung nach der Strömungsmethode (schematisch).

und Kondensation (in einer engen Druckbombe!) zu vermeiden, und auch hinreichenden Schutz gegen Vermischung des Metalldampfes etwa mit dem Füllgas der Druckbombe (Stickstoff) zu gewähren. Sie setzt aber voraus, daß das Isoliermaterial (Quarz) unbedenklich der Einwirkung des Metalldampfes bei hoher Temperatur ausgesetzt werden darf.

Bei der *Strömungsmethode* wird fortlaufend an einer Stelle Metalldampf erzeugt und an einer anderen Stelle wieder kondensiert. Auf dem Wege von der Erzeugung zur Kondensation strömt der Dampf irgendwo an den Meßelektroden vorbei. Besondere Kunstgriffe zur Beseitigung von Isolationsströmen sind hier nicht nötig, da die Isolation der Elektroden unschwer so gelegt werden kann, daß sie sich überhaupt nicht in der Zone hoher Temperatur befindet, sondern nur die Elektroden selbst in diese hereinragen. Dann muß allerdings der Raum zwischen der Isolation und dem Strömungsweg des Dampfes mit einem Füllgas gleichen Druckes, welches das Temperaturgefälle aufnimmt (etwa mit Stickstoff), ausgefüllt sein, wodurch die Gefahr

der Beimischung des Füllgases zu dem Metalldampf entsteht. Diese Gefahr kann durch geeignete Führung der Strömung und ausreichende Strömungsgeschwindigkeit beseitigt werden. Eine geeignete Anordnung zeigt im Prinzip Fig. 2. Das flüssige Metall wird bei *a* verdampft. Der Dampf *b* strömt nach oben — rechts — unten an der Elektrode *c* vorbei (als Gegenelektrode dient das äußere Metallrohr) und durch den Stutzen *d* zur Kondensation. Die Elektrode *c* ist erst an der weit entfernten Stelle *e* isoliert durchgeführt. Dort strömt auch das (kalte) Füllgas *f* ein, strömt nach oben, und ebenfalls bei *d* ab. Durch geeignete Heizung und Kühlung wird dafür gesorgt, daß die Anordnung oberhalb *d* heiß, unterhalb *d* kalt bleibt, und das Temperaturgefälle sich auf ein möglichst kleines Stück zusammendrängt. Die Anordnung ist richtig gewählt mit Rücksicht darauf, daß der spezifisch leichtere heiße Dampf sich oberhalb des spezifisch schwereren kalten Füllgases hält und so nicht das Bestreben hat, in dieses hineinzusinken. Diffusion wird durch ausreichende Strömungsgeschwindigkeit unschädlich gemacht. Die Tatsache, daß man nicht genau weiß, wie weit der reine Metalldampf gegen *d* zu reicht, und daß damit die Widerstandskapazität der Meßelektrode *c* nicht scharf bestimmt ist, hat angesichts der nur größenordnungsmäßigen Bedeutung der Messungen nicht viel zu sagen.

Der große Vorzug der Strömungsmethode gegenüber der statischen ist eben der, daß bei chemisch aktiven Metalldämpfen das Isoliermaterial nicht nur auf niederer Temperatur gehalten werden kann, sondern sogar überhaupt nicht mit dem Metalldampf in Berührung kommt, daß dieser vielmehr ausschließlich durch Metall geführt werden kann.

III. Messungen an Quecksilberdampf.

Obwohl die theoretischen Gesichtspunkte für Hg-Dampf das Auftreten einer meßbaren metallischen Leitfähigkeit weniger wahrscheinlich machten als für Alkalidämpfe, habe ich doch die ersten Messungen an Hg-Dampf vorgenommen, einmal weil Hg-Dampf wesentlich geringere experimentelle Schwierigkeiten bietet als Alkalidämpfe, und dann vor allem, weil die relativ niedrigen notwendigen Temperaturen (Hg hat schon bei 700° C einen Dampfdruck von 50 Atm.!) die Anwendung höherer Drucke und infolge des geringen Einflusses thermischer Effekte eine viel höhere Meßempfindlichkeit ermöglichen. Ein weiterer Grund zur Ausführung der Messungen mit Hg-Dampf waren auch Angaben von Birch[1]), nach denen Hg-Dampf von 1 Atm.

[1]) F. Birch, Phys. Rev. **41**, 641, 1932, insbesondere Tabelle 4, S. 647. Die dort angegebenen Werte für 1 Atm. sind allerdings nicht von Birch selbst gemessen, sondern aus einer Arbeit von Northrup, Journ. Frankl. Inst. 1914, entnommen.

bei 900° C eine Leitfähigkeit haben soll, die nur $2{,}5 \cdot 10^8$ mal kleiner ist als die des flüssigen Hg bei 0° C, d. h. eine Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieser sehr hohe Wert, sowie die bei Birch angegebene starke Zunahme mit steigender Temperatur läßt allerdings vermuten, daß es sich hierbei um rein thermisch bedingte Ströme handelt.

Die Messungen wurden nach der statischen Methode nach dem Prinzip der Fig. 1 b ausgeführt.

Versuchsgefäß: Aus Quarzglas, 10 mm Durchmesser, unten mit Schliff abgeschlossen, der die beiden Quarzröhrchen *d* und *e* (Fig. 1 b) enthält. Ein (in der Figur nicht gezeichnetes) seitliches Ausdehnungsrohr führt bei der Dampfbildung das verdrängte Hg in ein besonderes Gefäß. Die Füllung (mit reinstem elektrolytischem Hg) erfolgt zur Vermeidung von Luftresten im Vakuum.

Elektroden: Aus Fe und Ni (wegen der geringen Amalgamierbarkeit). Widerstandskapazität 0,25 cm^{-1}.

Ofen: Auf Eisenrohr mit Chromnickelband gewickelt (Asbestisolation). Höchste Leistungsaufnahme beim Versuch etwa 250 Watt. Der Ofen ist nach außen (gegen die Wand der Druckbombe) möglichst gut wärmeisoliert. Der untere Apparatteil steht durch einen Kupferklotz im Wärmekontakt mit der Bombenwand, welche von außen durch fließendes Wasser gekühlt wird.

Temperaturmessung: Mit H 1-Edelmetall-Thermoelement von Siebert in Quarzkapillare.

Galvanometer: H. & B., Empfindlichkeit etwa 10^{-11} Amp./mm bei 3,3 m Skalenabstand. Gemessen wird jeweils der bei einer Spannung von 110 Volt durch den Hg-Dampf fließende Strom.

Druckbombe: Stahlbombe, 40 mm innerer Durchmesser, 3 mm Wandstärke, 80 cm Länge. Art des Verschlusses und der isolierten Durchführungen wie bei früheren Versuchen[1]). Füllgas Stickstoff. Der Druck wird direkt einer Stahlflasche entnommen.

Ergebnisse: Die Messungen erstrecken sich bis 35 Atm. und 730° C. Die gemessenen Stromwerte waren nicht sehr stabil, sondern schwankten, insbesondere bei höheren Temperaturen, beträchtlich. Vermutlich waren lokale Temperaturschwankungen, bedingt durch Strömungen und Verdampfungsschwankungen im Hg und Hg-Dampf, die Ursache. In Fig. 3 sind in einem Drucktemperaturdiagramm neben der Dampfdruckkurve des Hg die Meßpunkte eingetragen. Die neben die Punkte geschriebenen Zahlen

[1]) W. Braunbek, ZS. f. Phys. **80**, 137, 1933.

bedeuten die bei 110 Volt Spannung gemessenen Ströme in 10^{-10} Amp. samt ihren Schwankungsgrenzen. In einigen Fällen wurde auch bei niedrigeren Spannungen gemessen. Der Strom ist *nicht* spannungsproportional; zur sicheren Aufzeichnung einer Charakteristik reicht aber die Meßgenauigkeit nicht aus.

Die Fig. 3 zeigt, daß die gemessenen Ströme durchweg stark mit steigender Temperatur ansteigen (bei konstantem Druck) und (für gleiche Temperatur) bei 0,45 Atm.[1]) wesentlich stärker sind als bei höheren Drucken. Dies bedeutet, daß es sich um *thermisch bedingte* Ströme handelt,

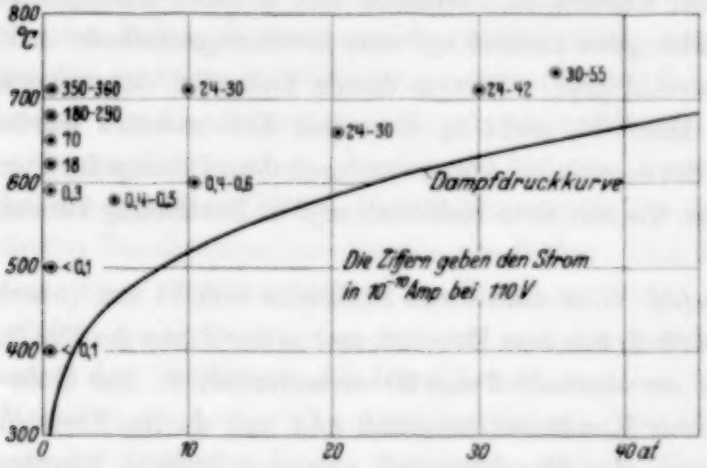


Fig. 3. Meßergebnisse an Hg-Dampf.

da eine *metallische* Leitfähigkeit sehr rasch mit steigendem Druck wachsen müßte. Bei den höchsten Drucken ist allerdings eine Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Druck angedeutet; doch sind die einzelnen Meßwerte zu schwankend, um hieraus auf das Auftreten einer metallischen Leitfähigkeit schließen zu können.

Der bei den höchsten Drucken gemessene Strom von $4 \cdot 10^{-9}$ Amp. bei 110 Volt würde bei der Widerstandskapazität der Elektroden von 0,25 cm^{-1} eine „Leitfähigkeit" von $10^{-11}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ bedeuten. Da höchstens ein Bruchteil dieses Stromes metallischer Natur sein kann, liefern die Messungen als *obere Grenze der metallischen Leitfähigkeit des Hg-Dampfes bei 35 Atm. die Größenordnung* $10^{-12}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Dieses Ergebnis zeigt auch, daß die bei Birch (l. c.) angegebenen 10^7 mal größeren Werte (bei 1 Atm.!) ausschließlich

[1]) Der Gasdruck in der Bombe betrug hierbei 1 Atm. Da der Dampfraum aber noch unter dem Unterdruck einer 42 cm langen Hg-Säule stand, muß vom Gasdruck 0,55 Atm. abgezogen werden.

thermisch bedingt sind, als solche weitgehend von Anordnung und Material der Elektroden abhängen[1]), und daher nicht als „Leitfähigkeit des Quecksilberdampfes" bezeichnet werden dürfen.

IV. Messungen an Kaliumdampf.

In der Reihe der Alkalimetalle Na, K, Rb, Cs sind wegen sinkender Ionisierungsspannungen nach Gleichung (2) steigende metallische Leitfähigkeiten unter sonst gleichen Umständen zu erwarten. Da Rb und Cs für die Versuche, die größere Substanzmengen benötigen, zu kostspielig waren, und außerdem auch durch ihre größere chemische Aktivität Schwierigkeiten gemacht hätten, wurden die Versuche mit *Kalium* durchgeführt.

Bei Alkalidämpfen kommt *nur* eine Strömungsmethode in Frage, da es kein Isoliermaterial gibt, das von diesen Dämpfen (dazu noch bei Temperaturen bis 1200° C!) nicht in kürzester Zeit zerstört würde.

Es wurde deswegen eine Apparatur nach dem Prinzip der Fig. 2 gewählt, wobei alle Teile, die mit dem Kaliumdampf in Berührung kamen, aus Eisen bestanden.

Versuchsgefäß: Aus nahtlosem Stahlrohr von 14 mm (oberhalb *d*) und 23 mm (unterhalb *d*) innerem Durchmesser in der Form der Fig. 2. Die Höhe betrug etwa 15 cm oberhalb *d* und 20 cm unterhalb *d*. Das Rohr *d* führte zu einem besonderen Kondensationsgefäß und von da ins Freie (d. h. in den freien Innenraum der Druckbombe). An der Stelle *a* konnten etwa 6 g festes Kalium in einer vorher gefüllten, oben offenen Stahlpatrone eingesetzt werden.

Meßelektrode und Temperaturmessung: Die Meßelektrode *c* war von unten freistehend mit Bernsteinisolation eingeführt. Sie war als oben zugeschweißte Stahlkapillare von innen 2 mm, außen 3 mm Durchmesser ausgeführt, und enthielt in ihrem Innern das H 1-Edelmetall-Thermoelement, um die Temperatur zuverlässig an der Stelle messen zu können, an der auch die Leitfähigkeit gemessen wurde, nämlich in der Nähe des oberen Endes der Meßelektrode. Die 0,1 mm starken Drähte des Thermoelements waren gegeneinander und gegen die Stahlkapillare durch feine Quarzkapillaren isoliert. Als Gegenelektrode für die Leitfähigkeitsmessung diente das äußere Stahlrohr, das mit der gesamten übrigen Metallmasse (einschließlich Druckbombe) leitend zusammenhing. Die wirksame Widerstandskapazität der Anordnung betrug etwa 0,03 cm^{-1}.

[1]) Tatsächlich liegt der bei Birch angegebene Wert bei 1 Atm., 900° C etwa 10^6 mal höher als der von mir gemessene Wert bei 0,45 Atm., 700° C, was nicht allein durch die 200° Temperaturdifferenz erklärbar ist.

Öfen: Geheizt wurde der linke Schenkel *a* des U-Rohres *und* der rechte Schenkel oberhalb *d*, um eine zu frühe Kondensation des Dampfes zu vermeiden und außerdem den Dampf etwas überhitzen zu können. Es diente dazu je ein mit Platinband auf Quarzrohr gewickelter Ofen mit (beide Öfen zusammen) maximal 700 Watt Leistungsaufnahme (Wechselstrom). Damit wurden mühelos 1200° C im Innern der Anordnung erreicht.

Kühlung: Gekühlt wurde der Apparatteil unterhalb *d* sowie das Kondensationsrohr mit je einer wasserdurchflossenen Kühlschlange aus Messingrohr. Außerdem wurde die Außenwand der Druckbombe durch eine sie von *innen* eng bedeckende Kühlschlange gekühlt. Alle drei Kühlschlangen waren hintereinandergeschaltet an die Wasserleitung angeschlossen, deren voller Druck wegen des hohen Strömungswiderstandes nötig war. Bei voller Heizung kam das austretende Kühlwasser auf etwa 40° C.

Druckbombe: Für die umfangreiche Apparatur mußte eine etwas größere Druckbombe verwendet werden. Sie besaß 104 mm Innendurchmesser, 3 mm Wandstärke und 50 cm Höhe. Im übrigen war die Art des Abschlusses und der isolierten Durchführungen dieselbe wie früher. Das Füllgas (Stickstoff) wurde aus einer Stahlflasche über ein Ventil *zuerst* dem Rohrstutzen *f* (Fig. 2) zugeführt, durchströmte den Apparat und das Kondensationsrohr, und trat dann in den Innenraum der Druckbombe aus, von wo aus es über ein zweites Ventil an die Außenluft entweichen konnte. Mit Hilfe der beiden Ventile konnte der Druck im Innern der Bombe und die Durchströmungsgeschwindigkeit unabhängig voneinander eingestellt werden.

Ergebnisse: Die Messungen erstrecken sich bis 10 Atm. und 1200° C. Da im K-Dampf viel stärkere Ströme auftreten (bei 4 Volt etwa 1 mA!) als im Hg-Dampf, konnte mit niedrigeren Spannungen gearbeitet werden. Um jede Stoßionisation sicher zu vermeiden, wurde meist mit 2 und 4 Volt, gelegentlich auch noch mit 6 Volt Spannung gemessen. Innerhalb dieser Spannungen zeigte sich durchweg eine Ohmsche Charakteristik; insbesondere erwies sich trotz der geometrischen Ungleichwertigkeit der Elektroden der Strom als vollständig symmetrisch in bezug auf die *Richtung* des Feldes. Fig. 4 zeigt ein Beispiel für eine solche Ohmsche Charakteristik in K-Dampf von 10 Atm. bei 1195° C.

Bei einem Vergleichsversuch mit demselben Druck (10 Atm.) und derselben Temperatur (1200° C) aber *ohne* K-Dampf, also mit reiner Stickstoffüllung, waren die bei gleicher Spannung gemessenen Ströme zwei bis drei Größenordnungen *kleiner* und zeigten *keine* Symmetrie in bezug auf die Feldrichtung. Bei positiver Innenelektrode gab es rund zehnmal so starke Ströme wie bei negativer Innenelektrode.

In Fig. 5 sind neben der Dampfdruckkurve des Kaliums[1]) die bei K-Dampf ausgemessenen Punkte in einem Drucktemperaturdiagramm eingetragen. Die beigeschriebenen Ziffern bedeuten die gemessenen Leitwerte in $10^{-5}\,\Omega^{-1}$. Die durch „bis" unterschiedenen Ziffern bedeuten hier aber *nicht* kurzzeitige Schwankungen — die Werte waren hier, wie ja auch Fig. 4 zeigt, über kurze Zeiten recht gut reproduzierbar, und zeigten nur einen wohl durch Oberflächenänderungen bedingten langsamen zeitlichen Gang — sondern sie bedeuten Werte aus verschiedenen zu gleichem Druck und Temperatur gehörigen Meßreihen, die zeitlich bis zu 50 Minuten auseinanderlagen.

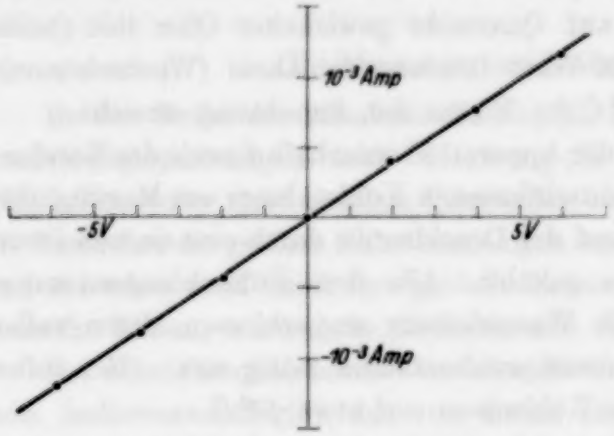


Fig. 4. Ohmsche Charakteristik der Leitung in K-Dampf.

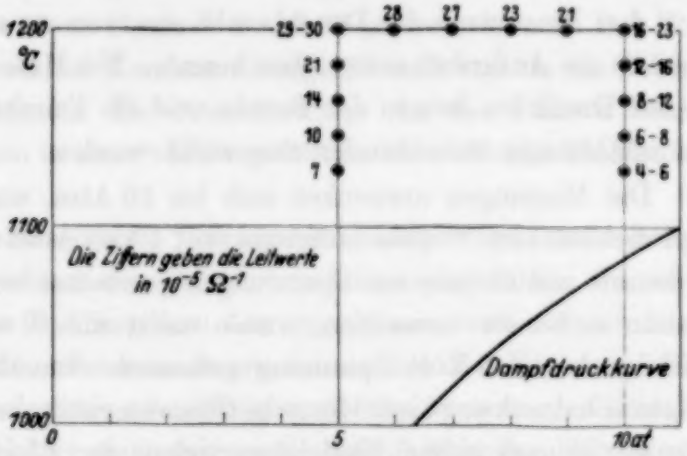


Fig. 5. Meßergebnisse an K-Dampf.

Deutung der Ergebnisse: Die in Fig. 5 eingetragenen Ergebnisse zeigen durchweg eine starke *Zunahme* der Leitfähigkeit mit steigender *Temperatur*

[1]) Messungen des Dampfdruckes von Kalium liegen nur bis 1 Atm. vor. Die Messungen im Gebiet zwischen 0,05 mm und 760 mm lassen sich durch die Dampfdruckformel

$$p = 16000\, e^{-\frac{10000}{T}}\ \text{Atm.}$$

darstellen, die sich wohl ohne großen Fehler bis 10 Atm. extrapolieren läßt.

und eine *Abnahme* der Leitfähigkeit mit steigendem *Druck*. Die Leitung ist also typisch *thermisch bedingt* und *nicht metallisch*.

Daß das Ohmsche Gesetz gilt, steht nicht im Widerspruch gegen diese Auffassung. Man hat sich den Mechanismus der Leitung wohl so vorzustellen: Es spielen sich zwei thermische Prozesse ab. Erstens eine Elektronenemission der heißen Eisenteile, und zweitens eine Ionisation der K-Atome an den heißen Eisenwänden, wodurch K^+-Ionen entstehen. Während der erste Prozeß der Richardson-Gleichung genügt, spielt sich der zweite Prozeß in einem solchen Maße ab, daß die Elektronenladung im ganzen nahezu durch die K^+-Ionen kompensiert wird, so daß ein fast raumladungsfreies *Plasma* entsteht, dessen Dichte entsprechend der Richardson-Gleichung stark mit der Temperatur wächst[1]). In einem solchen Plasma fließt bei schwachen Feldstärken ein durch die Beweglichkeit der Träger bedingter (und daher mit steigendem Druck abnehmender) *feldproportionaler* Strom.

Ohne die Anwesenheit von K-Dampf fehlen die K^+-Ionen; wir haben den reinen Elektronenstrom, der infolge der Raumladungsbehinderung sehr viel schwächer ist (zum Teil wohl auch wegen geringerer Emissionsfähigkeit der Wände), der *nicht* dem Ohmschen Gesetz gehorcht, und insbesondere auch keine Symmetrie in bezug auf die Feldrichtung zeigt.

Der im K-Dampf bei 10 Atm. und 1130° C gemessene Leitwert von $5 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}$ ergibt bei einer Widerstandskapazität von 0,03 cm^{-1} für die „Leitfähigkeit" eine Größenordnung von $10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Da höchstens ein Bruchteil dieses Wertes metallischer Natur sein kann, liefern die Messungen als *obere Grenze für die metallische Leitfähigkeit des K-Dampfes bei 10 Atm. eine Größenordnung von* $10^{-7}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, der Helmholtz-Gesellschaft meinen herzlichen Dank für die Unterstützung der vorliegenden Messungen auszusprechen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, September 1935.

---

[1]) Der Gesamteffekt ist also ähnlich, wie wenn einfach eine thermische Ionisation der K-Atome vorhanden wäre. Eine solche thermische Ionisation im *Dampf* (ohne Mitwirkung der Wände) ist jedoch bei 1200° C noch viel schwächer als der geschilderte Effekt.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 95.)

Vergleichende Messungen der Leitfähigkeit der Bunsenflamme mit Gleich- und Wechselstrom.

Von **H. Ullmann** aus Riga.

Mit 5 Textabbildungen. (Eingegangen am 1. September 1935.)

Der Widerstand eines Kondensators in der Bunsenflamme wurde bei der Kreisfrequenz $\omega = 1{,}59 \cdot 10^6\ \mathrm{sec}^{-1}$ gemessen und die daraus berechnete Leitfähigkeit mit der nach Gleichstrommethoden gefundenen verglichen. Die Wechselstrommethode erwies sich in bezug auf die Genauigkeit den Gleichstrommethoden gleichwertig. Es ergaben sich interessante Schlußfolgerungen darüber, wie weit die durch die Elektroden bewirkte Störung sich ins Innere des Kondensators erstreckt.

§ 1. Problemstellung. Legt man an zwei in eine Bunsenflamme eingeführte Elektroden, z. B. an zwei vertikal gestellte Platinplatten, eine Spannung an, so bildet sich zwischen den Platten ein inhomogenes elektrisches Feld aus. Durch den Einfluß der Elektroden entsteht in den ihnen angrenzenden Flammenschichten ein extrem hohes Potentialgefälle, das den Hauptanteil an der gesamten Spannung zwischen den Elektroden ausmacht. Wollte man nun nach der im Fall eines homogenen Feldes geltenden Beziehung

$$\lambda = \frac{j}{V/d} \tag{1}$$

(λ = Leitfähigkeit, j = Stromdichte, V = Elektrodenspannung, d = Abstand der Elektroden)

die Leitfähigkeit der von den Elektroden ungestörten Flamme bestimmen, so erhielte man einen zu kleinen Wert. Denn die Elektrodengefälle stellen Schichten mit viel schlechterer Leitfähigkeit als in der ungestörten Flamme dar und das nach der obigen Formel (1) berechnete Leitvermögen ist ein Mittelwert für das durch die Elektroden gestörte, von ihnen eingeschlossene Flammenvolumen. Um die wahre Leitfähigkeit der ungestörten Flamme zu erhalten, ist es erforderlich, Feldmessungen im Flammeninnern mittels Sonden vorzunehmen. Umfassende und exakte Untersuchungen hierüber liegen in den Arbeiten von E. Zachmann[1]) vor.

Es wäre erwünscht, eine weitere Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Flamme in Anwendung zu bringen, die die schwierigen Sonden-

[1]) E. Zachmann, Diss. Heidelberg 1923 und Ann. d. Phys. **74**, 461, 1924.

messungen, bei denen erhebliche Fehlerquellen mitspielen können, umgehen. In der Literatur finden sich zwei Arbeiten[1]), die die Leitfähigkeitsmessung in der Flamme mit Wechselstrom vornehmen. Es ist aber aus diesen Arbeiten nicht ersichtlich, ob mit der Wechselstrommethode eine Genauigkeit erreicht werden kann, die mit derjenigen der Gleichstrommessungen vergleichbar ist. Auch wird bei der Auswertung der Messungen unnötigerweise von Vorstellungen über das Verhalten der Elektrizitätsträger in den Flammengasen im Wechselfeld Gebrauch gemacht, deren Richtigkeit nicht ohne weiteres sicher gestellt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Wechselstrommethode angewendet, wie sie unter anderem von A. Székely[2]) zur Bestimmung der Leitfähigkeit ionisierter Gase benutzt wird und die im Prinzip mit der von A. B. Bryan (l. c.) für die Flamme angewandten Methode übereinstimmt. Es wird in der Arbeit gezeigt, daß die Wechselstrommethode, was die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse anlangt, der Gleichstrommethode gleichkommt. Ferner werden die auf drei verschiedene Arten gewonnenen Leitfähigkeitswerte — die mittlere Leitfähigkeit $\lambda_=$, berechnet aus der Elektrodenspannung und Stromdichte, die wahre Leitfähigkeit λ, gewonnen aus Gleichstrommessungen unter Zuhilfenahme direkter Feldmessungen und die Leitfähigkeit $\lambda_\sim$, wie sie sich aus Wechselstrommessungen bei einer bestimmten Frequenz ergaben, — miteinander verglichen. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, daß alle Messungen an ein und derselben Flamme in unmittelbarer und wechselnder Aufeinanderfolge vorgenommen wurden, um auf diese Weise die Möglichkeit eines einwandfreien direkten Vergleiches der verschiedenen Meßmethoden zu erhalten. Da der Verfasser durch die Notwendigkeit der Rückkehr in seine Heimat die Arbeit vorzeitig abbrechen mußte, konnten die Wechselstrommessungen nicht, wie beabsichtigt war, für einen größeren Frequenzbereich durchgeführt werden. Die für eine Frequenz erhaltenen Resultate werden am Schluß der Arbeit versuchsweise gedeutet.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Untersuchungen sind in der Leuchtgas-Bunsenflamme, die nach Bedarf mit zerstäubter Lösung von Natriumcarbonat beschickt werden konnte, durchgeführt worden. Als Brenner diente ein Glasrohr von 2,2 cm lichter Weite, auf das der Rostaufsatz eines Mekerbrenners gesetzt war. Bei dem mir zur Verfügung stehenden Druck

---

[1]) H. A. Wilson u. E. Gold, Phil. Mag. (6) **11**, 484, 1906; A. B. Bryan, Phys. Rev. (2) **23**, 189, 1924; vgl. auch H. A. Wilson u. A. B. Bryan, Phys. Rev. (2) **23**, 195, 1924. — [2]) A. Székely, Ann. d. Phys. (5) **3**, 112, 1929.

des Leuchtgases, das der städtischen Leitung entnommen wurde, erhielt ich eine kegelförmige Flamme von 20 cm Länge. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, mußte dafür Sorge getragen werden, daß die Flamme immer unter denselben Bedingungen brannte. Das wurde durch die im folgenden beschriebene Vorrichtung (siehe Fig. 1) in befriedigendem Maße erreicht.

Die von einer Gaedeschen Kapselpumpe gelieferte komprimierte Luft wurde in das als Windkessel dienende Glasgefäß W geführt, von wo sie durch zwei Schlauchleitungen L_1, L_2 in ein Glasgefäß Z gelangte, in dem sich die zu zerstäubende Natriumcarbonatlösung befand. Die eine der Leitungen, L_1, war an den Zerstäuber angeschlossen; dieser bestand aus zwei senkrecht zu einander stehenden Glasröhrchen, deren Enden zu scharfkantigen Düsen ausgezogen waren. Die aus der Schlauchleitung L_1 durch die Düse austretende Druckluft zerstäubt die Flüssigkeit in das Gefäß Z. Um eine hinreichend gleichmäßige Zerstäubung zu gewährleisten, mußte der Druck des den Zerstäuber betätigenden Luftstromes mit einer Genauigkeit von einem halben Prozent konstant gehalten werden. Mittels des Hahnes H_3 konnte die erforderliche Konstanz des Druckes erreicht werden, der am schiefliegenden Quecksilbermanometer M_1 genügend genau abgelesen werden konnte. Die Leitung L_2 ermöglichte eine weitere Luftzufuhr (regulierbar durch Hahn H_2) in das Gefäß Z, ohne den Zerstäubungsvorgang zu beeinflussen. Der Hahn H_1 diente zur Regulierung des Druckes im Gefäß W. Das für die Verbrennung erforderliche Leuchtgas wurde der städtischen Leitung unter Dazwischenschaltung eines Windkessels entnommen und durch die Schlauchleitung Lq in das Gefäß Z geführt. Aus diesem trat das mit feinen Lösungströpfchen beladene Luft-Gasgemisch durch die weite Schlauchleitung Lb in den Brenner. Es erwies sich als überflüssig, auf eine genaue Konstanz des Leuchtgasdruckes zu achten, da die Schwankungen in der Zusammensetzung des Leuchtgases einen weit größeren Einfluß auf die Meßresultate hatten als der Druck. Günstiger-

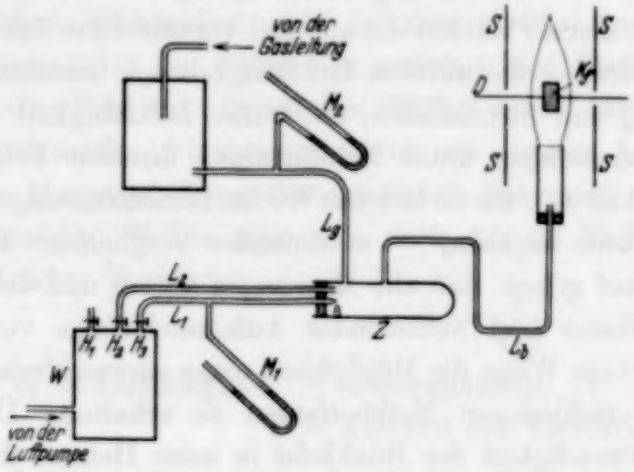


Fig. 1. Anordnung zur Erzeugung der salzhaltigen Bunsenflamme.

weise bewirkten schon geringe Schwankungen in der Zusammensetzung des Gasluftgemisches eine mit dem Auge deutlich wahrnehmbare Änderung des blauen Innenteils der Leuchtgasflamme. Es wurde die beste Konstanz erzielt, indem der Luftzustrom durch die Leitung L_2 und die Gaszufuhr unter Konstanthalten des Druckes im Zerstäubergefäß Z (abgelesen am schiefen Manometer M_2, das mit Xylol gefüllt war) so lange gesteigert wurde, bis sich der zuerst konusförmige blaue Innenteil der Flamme in kleine Kegel unterteilte, die am Rostaufsatz des Brenners leicht anlagen.

In der Mitte der Flamme war ein Platinplattenkondensator K_p mit vertikalen Platten (Fläche der 0,9 mm dicken Platten: $11 \times 22\,\text{mm}^2$, Abstand 8 mm), der von zwei 1 mm dicken Platindrähten, die zugleich als Stromzuführungen dienten, gehalten wurde. Die zur Messung der elektrischen Feldstärke dienende Doppelsonde D ist der von K. Voigt[1]) benutzten nachgebildet. Sie bestand aus zwei 0,45 mm dicken Platindrähten, an deren Enden 4 mm lange, 0,15 mm dicke Platindrätchen angeschweißt waren. Der Abstand der Drähtchen betrug 2 mm. Die Messung der Sondenspannung wurde mit einem Quadrantenelektrometer vorgenommen. (Empfindlichkeit $1{,}18 \cdot 10^{-3}$ Volt/mm), das durch elektrostatisch geschützte Leitungen mit der Doppelsonde verbunden war. Flammenkondensator und Sonden waren von einem Metallschutzzylinder S umgeben.

Die allgemeine für die elektrischen Messungen dienende Schaltung ist in der Fig. 2 dargestellt. Die Induktionsspule L und der Drehplattenkondensator K_D bilden einen Schwingungskreis, der durch die Schleife S_1 lose mit einem zu Schwingungen angeregten Röhrenkreis gekoppelt ist. B_1 und B_2 bedeuten Quecksilbernäpfchen, die durch einen Kurzschlußbügel bzw. durch geeichte Widerstände überbrückt werden können. Die Spule S_2 dient zur Ankopplung eines Detektorkreises mit dem Kristalldetektor D und der Kapazität k. Die Wippe W ermöglicht, das Spiegelgalvanometer G nach Bedarf in den Detektorkreis oder in den Gleichstromkreis einzuschalten. Die maximale Empfindlichkeit des

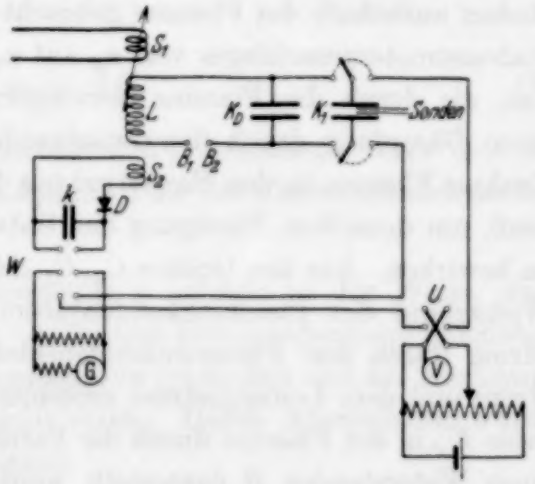


Fig. 2. Allgemeines Schaltschema.

[1]) K. Voigt, Ann. d. Phys. (5) **12**, 443, 1932.

Spiegelgalvanometers betrug $4{,}11 \cdot 10^{-10}$ Amp./mm. Es war dafür Sorge getragen, daß eine direkte Beeinflussung des Detektorkreises durch den Röhrenkreis nicht stattfand. V ist ein Voltmeter, das zur Messung der an den Flammenkondensator K_1 angelegten Spannung dient, die durch den Umschalter U kommutiert werden kann. Wie in der Fig. 2 angedeutet, kann der Flammenkondensator K_1 in schneller Aufeinanderfolge sowohl in den Gleichstromkreis als auch parallel zum Kondensator K_D geschaltet werden.

§ 3. Meßmethoden. Die Hochfrequenzmessungen gingen in folgender Weise vor sich: zunächst wurde bei abgeschaltetem Flammenkondensator K_F die Kapazität C_0 des Drehplattenkondensators K_D ermittelt, die zur Abstimmung auf die im Röhrenkreise eingestellte Wellenlänge notwendig war. Es wurde bei allen Versuchen eine Wellenlänge von 1187 m (Kreisfrequenz $1{,}59 \cdot 10^6$ sec^{-1}) benutzt; sodann wurde der Flammenkondensator parallel geschaltet und die Kapazität des Drehplattenkondensators auf einen solchen Wert C vermindert, daß die Resonanz wieder hergestellt war. Der hierbei in dem im Detektorkreis eingeschalteten Galvanometer beobachtete Maximalausschlag sei α_0. Die Differenz $C_0 - C$ stellt offenbar die Kapazität c des Flammenkondensators in freier Luft dar. Nun wurde die Flamme entzündet und einreguliert, so daß sie in gewünschter Weise den Flammenkondensator umspülte. Durch Verstellen des Drehplattenkondensators um den Betrag ΔC wurde die gestörte Resonanz wieder hergestellt. Der hierbei auftretende Galvanometerausschlag im Detektorkreise sei α_1; er ist kleiner als ohne Flamme. Die Messung von α_0 und α_1 wurde mehrfach wiederholt, wobei durch eine Schwenkung des Brenners der Flammenkondensator nach Bedarf außerhalb der Flamme gebracht werden konnte. Die Abnahme des Galvanometerausschlages von α_0 auf α_1 stellt ein Maß für die Dämpfung dar, die durch die Flamme hervorgerufen wird. Zahlenmäßig läßt sich diese Dämpfung durch den Zusatzwiderstand ϱ ausdrücken, der bei gelöschter Flamme in den Resonanzkreis bei B_1 und B_2 eingeschaltet werden muß, um denselben Rückgang des Galvanometerausschlages von α_0 auf α_1 zu bewirken. Aus den Größen C_0, C, ΔC, ϱ läßt sich die Kapazität und der Widerstand des Flammenkondensators errechnen. Da sich der gesamte Strom durch den Flammenkondensator additiv aus dem Verschiebungsstrom und dem Leitungsstrom zusammensetzt, kann der Flammenkondensator K_F in der Flamme durch die Parallelschaltung einer Kapazität c' und eines Widerstandes R dargestellt werden. Die Gesamtkapazität des Resonanzkreises, wenn sich der Flammenkondensator in der Flamme befindet — sie sei mit C' bezeichnet —, besteht aus der Kapazität des Dreh-

plattenkondensators K_D, $C + \Delta C$ und der unbekannten Kapazität c' des Flammenkondensators. Es ist also

$$C' = C + \Delta C + c'.$$

In bekannter Weise erhält man:

$$R = \varrho \left(\frac{1}{\frac{\omega^2 C_0^2}{\varrho^2}} + 1 \right)$$

und

$$\frac{1}{\omega C'} = \frac{1}{\omega C_0} + \frac{\varrho^2}{\frac{1}{\omega C_0}}.$$

Da bei allen meinen Messungen $\frac{1}{\omega C_0}$ viel größer als ϱ war, wie aus dem später folgenden Zahlenmaterial ersichtlich ist, kann in guter Annäherung geschrieben werden

$$R = \frac{1}{\omega^2 C_0^2} \cdot \frac{1}{\varrho} \tag{2}$$

und

$$\frac{1}{\omega C'} = \frac{1}{\omega C_0}. \tag{3}$$

Die erste dieser Beziehungen besagt also, daß der Widerstand des Flammenkondensators zahlenmäßig gleich ist dem Quadrate des Scheinwiderstandes der zur Abstimmung des Resonanzkreises erforderlichen Gesamtkapazität, dividiert durch den Ersatzwiderstand. Aus der zweiten Beziehung folgt $C' = C_0$ oder wegen $C_0 = C + c$

$$c' - c = -\Delta C, \tag{4}$$

d. h. der mit dem Drehplattenkondensator K_D gemessene Wert ΔC ist gleich der negativen Änderung der Kapazität, die der Flammenkondensator durch die Flamme erfährt.

Die Ermittlung der Ersatzwiderstände ϱ erfolgte in der Weise, daß Normalwiderstände, deren bekannte Größe dem Ersatzwiderstand möglichst nahe kam, bei B_1, B_2 in den Schwingungskreis geschaltet und der Rückgang des Galvanometerausschlages bestimmt wurde. Durch Interpolation wurde dann der genaue Wert von ϱ ermittelt.

Die *Gleichstrommessungen* wurden in folgender Weise vorgenommen: An die Platten des von der Flamme umspülten Flammenkondensators

wurden variable Spannungen gelegt, die am Voltmeter V abgelesen werden konnten und mittels des Galvanometers G wurden die zugehörigen Ströme bestimmt. Die Fig. 3 stellt *Stromspannungskurven* dar, die in der reinen bzw. salzhaltigen Flamme aufgenommen wurden. Als Abszissen sind die an die Kondensatorplatten angelegten Spannungen in Volt, als Ordinaten die Stromstärken aufgetragen. Bei der Salzflamme gelangte eine 0,1-normale Natriumcarbonatlösung zur Zerstäubung.

Beide Stromspannungscharakteristiken zeigen ausgesprochene Sättigungserscheinungen. Aus den geradlinigen Teilen der Charakteristiken in

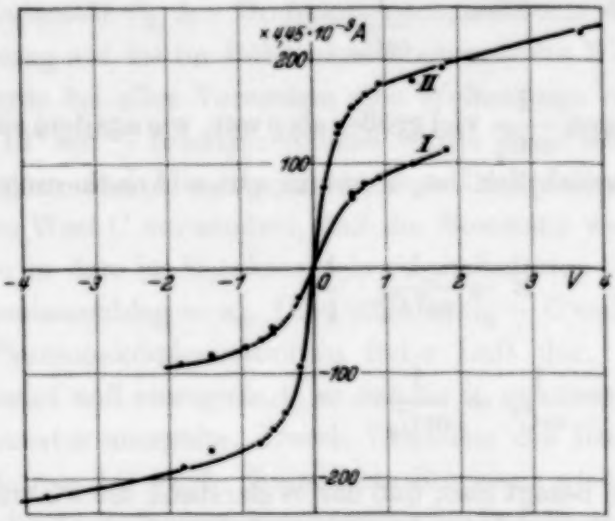


Fig. 3.
Gleichstromcharakteristiken des Flammenkondensators (Plattendistanz 8 mm).
I In der reinen Flamme.
II In der Salzflamme ($^1/_{10}$ n Na_2CO_3).

der Nähe des Schnittpunktes mit der Abszissenachse wurde der Ohmsche Widerstand des Kondensators in der Flamme bestimmt. Besonders zu erwähnen ist noch die schon von K. Voigt (l. c.) untersuchte Erscheinung, daß die Stromspannungskurven nicht genau durch den Koordinatenursprung gehen, wie man erkennt, wenn man die Charakteristiken für sehr kleine Spannungen aufnimmt und in stark vergrößertem Maßstab zeichnet. Daraus ist zu schließen, daß die Kondensatorplatten bei der Stromstärke 0 eine Spannungsdifferenz hatten, die mit „Eigenspannungsdifferenz" bezeichnet werden soll. Bei meinen Messungen lag sie immer unter 0,05 Volt. Da für die Berechnung des Widerstandes des Plattenkondensators in der Flamme nur die Neigung der Charakteristik interessierte, konnte von der Eigenspannungsdifferenz unter der Voraussetzung, daß sie sich der an die Platten angelegten Spannung störungsfrei überlagert und während der Aufnahme einer Charakteristik einen konstanten Wert behält, vernachlässigt werden. Letzteres war aber, wie meine Beobachtungen zeigten, nicht der Fall, sondern

es konnten öfters ganz unregelmäßige Sprünge der Eigenspannungsdifferenz festgestellt werden, die anscheinend auf eine auf andere Weise nicht feststellbare Änderung der Flammenbeschaffenheit zurückzuführen sind. Diese Sprünge der Eigenspannungsdifferenz zeigten sich darin, daß bei ein und derselben Meßserie eine Reihe von zeitlich aufeinanderfolgenden Meßpunkten eine Stromspannungskurve eindeutig festlegten, die weiteren Meßpunkte aber eine zweite Kurve bestimmten, die durch Parallelverschiebung in die erste übergeführt werden konnte. Als Beispiel der wiederholt beobachteten Erscheinung sei an dieser Stelle die Fig. 4 wiedergegeben, die eine Stromspannungskurve darstellt, in der die Meßpunkte ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge nach beziffert sind. Es ist deutlich zu sehen, daß zwischen der dritten und fünften Messung ein Sprung der Eigenspannungsdifferenz stattgefunden hat. Bei der Zeichnung der Stromspannungskurven habe ich diese Erscheinung in der aus der Fig. 4 ersichtlichen Weise möglichst zu berücksichtigen gesucht.

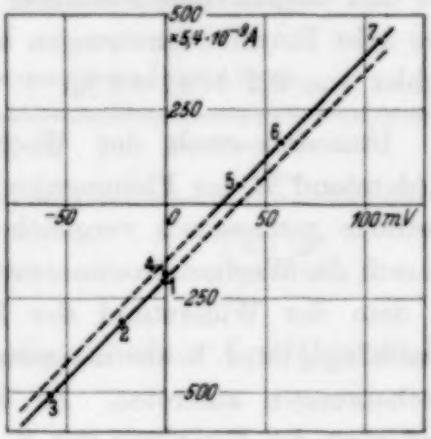


Fig. 4. Gleichstromcharakteristiken des Flammenkondensators (Plattendistanz 5 mm) in der Salzflamme ($^1/_5$ n Na_2CO_3).

Die *Feldmessungen* wurden mit der Doppelsonde vorgenommen, deren Spannungsdifferenz am Quadrantenelektrometer abgelesen wurde. Bei Feldfreiheit zwischen den Platten des Flammenkondensators, die durch Stromlosigkeit im Galvanometer angezeigt wurde, trat eine verhältnismäßig große Eigenspannungsdifferenz der Sonden auf, deren Schwankung den Feldmessungen eine gewisse Unsicherheit anhaften ließ. Durch Kommutieren der Spannung an den Platten des Flammenkondensators und Ablesung der Sondenspannungsdifferenz am Elektrometer vor und nach dem Kommutieren konnte die Eigenspannungsdifferenz der Sonden eliminiert werden.

§ 4. Messungsresultate. Im folgenden soll zu den Meßresultaten übergegangen werden. Bei der Ausführung der Hochfrequenzmessungen galt es zunächst, festzustellen, ob die oben entwickelte Wechselstrommethode bei der gegebenen Versuchsanordnung eindeutige und reproduzierbare Meßergebnisse lieferte, deren Genauigkeit mit den Gleichstrommethoden vergleichbar ist. Das ließ sich durch eine Reihe von Versuchen nachweisen in denen der Widerstand des Kondensators in der Flamme nach der Wechsel-

strom- und Gleichstrommethode, die in unmittelbarer Aufeinanderfolge angewandt wurden, bestimmt wurde. In einer über mehrere Tage sich erstreckenden Meßserie von 25 Einzelbestimmungen in der salzhaltigen Flamme (es wurde 0,2-normale Natriumcarbonatlösung zerstäubt) betrug der mittlere Fehler des Resultats bei den Hochfrequenzmessungen 0,5%, bei den Gleichstrommessungen 1,7%. Eine entsprechende Versuchsreihe von acht Einzelbestimmungen in der reinen Flamme ergab einen mittleren Fehler von 3,2 bzw. 4,3%.

Um den nach der Wechselstrommethode gefundenen Ohmschen Widerstand R des Flammenkondensators mit dem nach der Gleichstrommethode gemessenen vergleichen zu können, mußte untersucht werden, ob sich die Wechselstrommessungen in einem Spannungsbereich vollziehen, in dem der Widerstand des Flammenkondensators von der Spannung unabhängig ist, d. h. also in einem Spannungsbereich, in dem keine Sättigungserscheinungen auftreten. Zu diesem Zwecke wurde durch weitgehende Änderung der Kopplung mit S_1 (siehe Fig. 2), zwischen dem Röhrenkreise und dem Resonanzkreise, die Größe der an den Platten des Flammenkondensators wirkenden Spannung variiert und bei jeder Kopplung R-Bestimmungen vorgenommen. Die gefundenen Werte stimmten innerhalb der Fehlergrenze miteinander überein: der Widerstand R war also im angewandten Spannungsbereiche konstant.

Die eigentlichen *Vergleichsmessungen* vollzogen sich folgendermaßen: zunächst wurde die Flamme entzündet und einreguliert und der Flammenkondensator in den Gleichstromkreis geschaltet. Hierauf wurden variable Spannungen an die Platten des Flammenkondensators gelegt und kommutiert, wobei vor und nach jeder Kommutation die zugehörigen Stromwerte und Spannungsdifferenzen der Doppelsonde, deren Drähte in einer Niveaufläche des Kondensatorfeldes lagen, abgelesen wurden. Es wurden die Messungen für drei verschiedene Lagen der Doppelsonde durchgeführt: in der ersten Lage befand sich die Doppelsonde symmetrisch zwischen den Kondensatorplatten. Der Abstand der Mitte der Doppelsonde vom Rande der Kondensatorplatten betrug dabei 4 mm. In einer zweiten und dritten Lage wurde dieser Abstand zu 3 und 2 mm gewählt. Nach Abschluß der Gleichstrommessungen wurde der Flammenkondensator in den Resonanzkreis geschaltet und die Wechselstrommessung vorgenommen. Die ganze Meßserie wurde sowohl in der reinen als auch in der salzhaltigen Flamme durchgeführt. Zur Zerstäubung gelangte 0,1-normale Natriumcarbonatlösung.

Im folgenden soll das Resultat der Vergleichsmessungen dargestellt werden. Die schon oben erwähnte Fig. 3 gibt die mit Gleichstrom aufgenommenen Stromspannungskurven in der reinen und in der Salzflamme wieder. Der aus der Neigung des geradlinigen Teiles der Charakteristiken errechnete Ohmsche Widerstand $R_=$ des Flammenkondensators in der reinen und salzhaltigen Flamme ist in der Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 1. Widerstand des Flammenkondensators.

	Im konstanten Feld, $R_=$ Ohm	Im Wechselfeld, $R_\sim$ Ohm
Reine Flamme	$1400 \cdot 10^4$	$102 \cdot 10^4$
Salzflamme	$40 \cdot 10^4$	$8{,}3 \cdot 10^4$

Aus dem Widerstand $R_=$ errechnet sich die „mittlere" Leitfähigkeit $\lambda_=$ (siehe S. 497) nach der Beziehung:

$$\lambda_= = \frac{1}{R_=} \cdot K, \tag{5}$$

in der K die Widerstandskapazität des Flammenkondensators bedeutet. Sie wurde experimentell durch Messung des Ohmschen Widerstandes des Kondensators in einem Elektrolyten bekannter Leitfähigkeit bestimmt. Das Gefäß, in dem sich der Elektrolyt befand, hatte angenähert die Ausmaße der Flamme. Es ergab sich $K = 0{,}159\ \text{cm}^{-1}$. Die mit diesem Wert nach der Formel (5) berechnete mittlere Leitfähigkeit $\lambda_=$ für die reine und die salzhaltige Flamme ist in elst. E. in der Tabelle 2 eingetragen.

Tabelle 2. Zusammenstellung der Leitfähigkeitswerte (sec^{-1}) nach den verschiedenen Methoden.

		Reine Flamme	Salzflamme
Aus der Gleichstromcharakteristik . .	$\lambda_=$	$1{,}02 \cdot 10^4$	$35{,}8 \cdot 10^4$
Nach der Wechselstrommethode . . .	$\lambda_\sim$	14,0	173
Nach der Sondenmethode	λ_1	16,2	1800
	λ_2	23,1	1690
	λ_3	26,1	1420
λ Mittel aus den Sondenmessungen		$21{,}8 \cdot 10^4$	$1640 \cdot 10^4$

Die Wechselstrommessungen wurden nach der Formel (2) ausgewertet. Die Kreisfrequenz ω betrug bei meinen Versuchen $1{,}59 \cdot 10^6\ \text{sec}^{-1}$, die Gesamtkapazität betrug 144,7 cm. Der Ersatzwiderstand ϱ wurde für die

reine Flamme zu 15,0 ± 0,8 Ohm, für die Salzflamme zu 186 ± 3 Ohm ermittelt. Die aus diesen Werten nach Formel (2) berechneten Widerstände $R_\sim$ des Flammenkondensators sind in der Tabelle 1 verzeichnet. Aus $R_\sim$ wurde die Leitfähigkeit $\lambda_\sim$ analog der Berechnung von λ_- bestimmt. Die erhaltenen Werte von $\lambda_\sim$ sind in der Tabelle 2 enthalten.

Die Ermittlung der wahren Leitfähigkeit λ nach der Sondenmethode geschah in folgender Weise: Allgemein gilt die Beziehung $\lambda = j/E$, wo λ die Leitfähigkeit an einer Stelle des Raumes mit der Feldstärke E und der

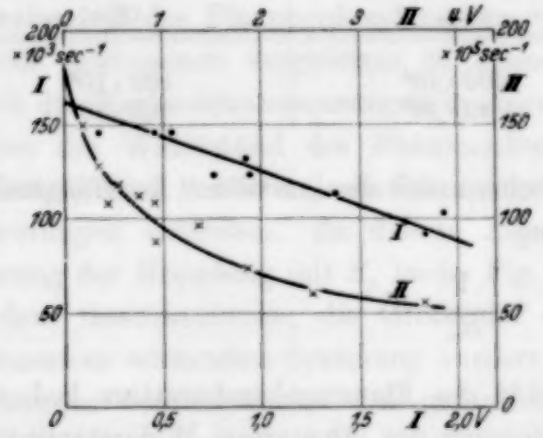


Fig. 5.

Leitfähigkeit in der Mitte des Kondensators (Plattendistanz 8 mm) in Abhängigkeit vom Feld.

I Reine Flamme.
II Salzflamme ($^1/_{10}$ n Na_2CO_3).

Stromdichte j bezeichnet. E wurde mit der Doppelsonde bestimmt. Da der Kondensator allseitig von dem leitenden Flammengas umgeben war, konnte nicht einfach $j = i/q$ gesetzt werden (i = Gesamtstrom, q = Plattenquerschnitt). Wie man sich durch eine kleine Rechnung überzeugt, gilt vielmehr $j = \frac{i}{q} \cdot \frac{K}{K_0}$ (K = die gemessene Widerstandskapazität, K_0 = die aus den Dimensionen des Kondensators gerechnete $K_0 = d/q$).

Es folgt also

$$\lambda = \frac{i \cdot K}{E\,d}.$$

In der Fig. 5 ist die Leitfähigkeit λ_1 in der Mitte der Flamme (Lage 1) in Abhängigkeit von der an den Kondensatorplatten angelegten Spannung dargestellt. Als Ordinaten sind die Werte von λ_1 in elst. E., als Abszissen die Spannungen in Volt aufgetragen: Kurve I gilt für die reine, Kurve II für die salzhaltige Flamme.

Wie aus den beiden Figuren zu ersehen ist, findet eine Zunahme der Leitfähigkeit λ_1 mit abnehmender Spannung statt. Es wurde daher auf

kleine Spannungen (Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinatenachse) extrapoliert; in der Tabelle 2 sind diese Werte von λ_1 eingetragen. In entsprechender Weise wurden für die Lagen 2 und 3 der Doppelsonde die Werte λ_2, λ_3 gefunden und ebenfalls in der Tabelle 2 verzeichnet. Da die Werte λ_2, λ_3 als Mittel beim Kommutieren des Stromes (vgl. S. 503) erhalten wurden, stellen sie Mittelwerte für das Verhalten der Flamme in der Nähe der Anode und Kathode dar. In der Tabelle ist auch noch der Mittelwert $\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3}{3}$ angegeben.

§ 5. Deutung der Messungsresultate. Ein Vergleich der Leitfähigkeitswerte bei den verschiedenen Sondenstellungen zeigt, daß die Leitfähigkeit der reinen Flamme zwischen den Kondensatorplatten von der Mitte zum Rand hin zunimmt, während die Leitfähigkeit der Salzflamme den umgekehrten Gang zeigt. Ersteres läßt sich dadurch erklären, daß die Temperatur in der Flamme von der Mitte nach außen hin zunimmt, wodurch die Leitfähigkeit wächst[1]). Die Abnahme der Leitfähigkeit nach dem Rande zu, die in der Salzflamme beobachtet wurde, legt die Annahme nahe, daß die Einwirkung der Elektroden (Elektrodengefälle) sich in der Salzflamme weiter ins Innere des Kondensators erstreckt und die Wirkung der Temperaturverteilung überwiegt, so daß die Werte von λ_2, λ_3 wesentlich kleiner als die Werte von λ_1 sind. Daß die Elektrodengefälle in der Salzflamme größer sind als in der reinen geht auch daraus hervor, daß der Unterschied der mittleren Leitfähigkeit $\lambda_=$ und der wahren Leitfähigkeit λ bei der Salzflamme wesentlich höher ist als bei der reinen Flamme. Diese Tatsache steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Autoren[2]).

Der nach der Wechselstrommethode gefundene Wert $\lambda_\sim$ der Leitfähigkeit hat sowohl in der reinen Flamme wie in der Salzflamme einen mittleren Wert zwischen der wahren Leitfähigkeit λ und der mittleren Leitfähigkeit $\lambda_=$

Im folgenden soll untersucht werden, wie diese Resultate der Wechselstrommessungen zu deuten sind.

Nach der Formel[3]) für die Leitfähigkeit λ eines Gases, das n freie Elektronen pro Kubikzentimeter (Masse m und Stoßzahl pro Sekunde Z) enthält,

$$\lambda = \frac{n e^2}{m} \frac{Z}{\omega^2 + Z^2}$$

[1]) A. Becker, Handb. d. Exp. Phys. $XIII_1$, S. 148 u. 219ff., 1929. — [2]) A. Becker, Handb. d. Exp. Phys. $XIII_1$, S. 191, 1929. — [3]) H. Benndorf u. A. Székely, ZS. f. Hochfr. **31**, 43, 1928.

muß bei der von mir verwendeten Frequenz ($\omega^2 \ll Z^2$) die Wechselstromleitfähigkeit gleich der Gleichstromleitfähigkeit sein, in einem Raum mit konstanter Elektronendichte, wenn dieser Raum im Wechselfeld dieselbe Elektronendichte hat wie im konstanten Feld. Das ist für den mittleren durch die Elektroden ungestörten Teil des Flammenkondensators sicher der Fall, dürfte aber für die Schichten an den Elektroden nicht mehr zutreffen. Jedenfalls kann man sich aber den Flammenkondensator auch im Wechselfeld in schematisierender Vereinfachung aus drei Schichten zusammengesetzt vorstellen: den beiden Schichten der Elektrodengefälle, die Gebiete schlechterer Leitfähigkeit darstellen, und dem Innern von den Elektroden ungestörten Flammenvolumen. Dieser geschichtete Kondensator kann als drei hintereinander geschaltete Kapazitäten mit parallel gelegten Widerständen aufgefaßt werden. Der Einfachheit halber sollen die beiden Schichten an den Elektroden durch eine Kapazität C_1 mit parallel geschaltetem Widerstand R_1 und der Mittelraum durch die Kapazität C_2 mit dem parallel geschalteten Widerstand R_2 dargestellt werden. Bei der Auswertung meiner Messungen wurde aber das Schaltschema: *eine* Kapazität C mit einem parallel liegenden Widerstand R zugrunde gelegt. Die Größen R und C lassen sich, wie eine einfache Rechnung zeigt, in folgender Weise durch R_1, R_2, C_1, C_2 ausdrücken:

$$\frac{1}{R} = \frac{\omega^2\left(\frac{C_1^2}{R_2} + \frac{C_2^2}{R_1}\right) + \frac{1}{R_1}\frac{1}{R_2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)}{\omega^2 (C_1 + C_2)^2 + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2},$$

$$C = \frac{\omega^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2) + \frac{C_1}{R_2^2} + \frac{C_2}{R_1^2}}{\omega^2 (C_1 + C_2)^2 + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2}.$$

Macht man die Annahme, daß der Widerstand R_1 der Elektrodenschichten gegen den Widerstand R_2 der ungestörten Mittelschicht sehr groß ist und daß die Elektrodenschicht im Vergleich zum Plattenabstand des Kondensators sehr dünn ist ($C_1 \gg C_2$), so erhält man aus den obigen Gleichungen für genügend hohe Frequenzen die folgenden Näherungsformeln:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_2} \tag{6}$$

und

$$C = C_2\left(1 + \frac{1}{R_2 \omega^2 C_1 C_2}\right). \tag{7}$$

Die Beziehung (6) sagt aus, daß der mit der Wechselstrommethode gemessene Widerstand R, falls die gemachten Annahmen zutreffen, gleich ist dem Widerstand des durch die Kondensatorplatten ungestörten Innern des Flammenvolumens. Daraus folgt

$$\lambda_\sim = \lambda,$$

d. h. man erhält in diesem Falle nach der Wechselstrommethode den Wert der wahren Leitfähigkeit.

Bei meinen Messungen ist im Falle der reinen Flamme der Wert von $\lambda_\sim$ nur wenig von der wahren mittels Sonde ermittelten Leitfähigkeit λ verschieden (siehe Tabelle 2). Es ist daraus zu schließen, daß die Voraussetzung für die Gültigkeit der Formel (6) in diesem Falle annähernd erfüllt war. Dagegen trifft das offenbar gar nicht mehr zu im Falle der Salzflamme. Es ist daher auch aus den Wechselstrommessungen zu schließen, daß die Einwirkung der Elektroden bei der reinen Flamme auf eine sehr dünne Schicht in der Nähe der Elektroden beschränkt bleibt, daß aber bei der Salzflamme die Einwirkung sich viel weiter in den Raum erstreckt.

Es wäre wünschenswert, diese Folgerungen durch Messungen von $\lambda_\sim$ bei höheren Frequenzen zu prüfen. Da die vorliegende Arbeit äußerer Umstände wegen nicht mehr fortgesetzt werden konnte, mußten solche Messungen unterbleiben.

Anmerkung über die Kapazitätsvermehrung des Flammenkondensators im Wechselfeld. Zum Schluß sei noch ganz kurz auf die durch die Flamme bewirkte Änderung der Kapazität des Flammenkondensators eingegangen, die nach der Beziehung (4) durch $-\Delta C$ gemessen wird. Ich erhielt bei allen meinen Messungen eine Kapazitätszunahme um ungefähr das Dreifache der Kapazität des Flammenkondensators in der reinen, um das 18fache in der salzhaltigen Flamme. Diese beobachtete Kapazitätsvermehrung ist bedeutend größer als die durch die Formel (7) geforderte, wie ich durch eine Überschlagsrechnung feststellen konnte. Es muß also eine durch die Flamme bewirkte Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante angenommen werden, wie sie auch von anderen Autoren bei Messungen an ionisierten Gasen beobachtet worden ist. Zur Erklärung der Zunahme der Dielek-

trizitätskonstante, die im Widerspruch zu der allgemein anerkannten Formel[1]) für die Dielektrizitätskonstante ionisierter Gase steht, möchte ich auf die Bemerkungen von A. Székely[2]) verweisen. Die Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante soll danach bewirkt werden durch das Mitschwingen von Elektronen im atomaren Verbande. Es tritt hierdurch eine Art Dipolwirkung auf, die eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante zur Folge hat.

Diese Arbeit ist im Physikalischen Institut der Universität Graz auf Anregung von Frau Dr. Székely ausgeführt worden. Es ist mir ein Bedürfnis, ihr sowie Herrn Professor Dr. H. Benndorf für wertvolle Hilfe und zahlreiche Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) H. Benndorf u. A. Székely, l. c. — [2]) A. Székely, Ann. d. Phys. (5) **20**, 308, 1934.

Physikalische Betrachtungen zur Entwicklungstheorie der Sterne.

Von **W. Nernst** in Zibelle O/L. b. Muskau.

(Eingegangen am 7. September 1935.)

1. Statistisches Material zur Sternentwicklung. 2. Zeitdauer der Entwicklungsstadien. 3. Energieentwicklung in den Sternen. 4. Massenschwund der Sterne. 5. Rolle der Gravitationsarbeit. 6. Weiße Zwerge. 7. Zusammenfassung.

1. In meiner kleinen Monographie von 1921 (Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung, bei J. Springer, im folgenden mit l. c. bezeichnet) suchte ich vom Standpunkte der damaligen Physik eine Theorie der Sternentwicklung zu geben; eine solche Theorie konnte natürlich nur ganz vorläufig sein, und wenn ich sie auch in den meisten wesentlichen Punkten noch aufrecht erhalte, so hat die neuere Physik doch hochwichtige Anhaltspunkte gegeben, mit denen ich mich im folgenden auseinandersetzen möchte[1]).

Ich stützte mich damals auf das von Eddington in seinen Arbeiten benutzte statistische Material über die Entwicklung der Fixsterne. Ich bedaure es heute, nicht auf die Originalliteratur zurückgegangen zu sein, denn eine fundamentale Tatsache wäre auch damals kaum zu übersehen gewesen, daß nämlich die im Sinne der Entwicklungstheorie jugendlichen Sterne (rote Riesensterne, sehr helle weiße Sterne) sämtlich, soweit Massenbestimmungen vorlagen, eine sehr viel größere Masse, die alten Sterne (rote Zwergsterne) eine sehr viel kleinere Masse als die Sonne besitzen. Es muß also die Masse der Sterne im Laufe dieser Entwicklung eine gewaltige Abnahme, etwa im Verhältnis 100 : 1, erfahren haben. Diese erst später von astronomischer Seite betonte Tatsache bedingt natürlich eine weitgehende Änderung jeder Theorie der Sternentwicklung.

Es muß nun aber, was meines Wissens bisher nicht geschehen ist, eine kritische Zusammenstellung des bisherigen Beobachtungsmaterials unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln erfolgen. Wenn wir nämlich die Annahme einer im wesentlichen kontinuierlichen Entwicklung der Sterne

---

[1]) Es sei, besonders der Physiker, darauf hingewiesen, daß der gegenwärtige Stand der astrophysikalischen Forschung in einer Reihe ausgezeichneter Berichte kürzlich dargestellt ist. (W. Grotrian und A. Kopff, Zur Erforschung des Weltalls. Berlin, Julius Springer, 1934.)

prüfen wollen, so dürfen wir nicht, wie oft geschehen, einfach alle Sterne, deren Masse und sonstige Haupteigenschaften wir kennen, als gleichwertig betrachten. Bekanntlich kennen wir die Sternmassen nur bei Doppelsternen; wie man längst weiß, verhalten sich die beiden Komponenten eines Doppelsterns häufig sehr verschieden, offenbar wegen sehr verschiedener chemischer Beschaffenheit, die sich beim Zerfall des ursprünglichen Sternes einstellen kann. Zweifellos ist die Doppelsternbildung an sich ein katastrophaler Prozeß, der die normale Sternentwicklung stört; diese Störung wird aber nicht allzu groß sein, wenn man, wie l. c. S. 62 auseinandergesetzt, bei Doppelsternen von erheblich verschiedener Masse, Leuchtkraft und Temperatur nur den Hauptstern statistisch berücksichtigt, und bei Doppelsternen naher gleicher Masse, *wenn sich außerdem die maßgebenden Eigenschaften beider Sterne* (Temperatur, Leuchtkraft, Dichte) *nahe gleich verhalten*, beide Komponenten berücksichtigt; auf diese Zusatzbedingung, die sich als sehr wesentlich herausgestellt hat, wies mich Herr Dr. Pilowski hin.

Im folgenden sind sämtliche nach obigen Kriterien brauchbare Komponenten von Doppelsternen von Pilowski zusammengestellt; M bedeutet die Masse, U die bolometrische Helligkeit, ϱ die Dichte des Sternes, stets bezogen auf die Sonne als Einheit; T ist die meistens aus dem Spektraltypus ermittelte Außentemperatur (abs.). Die Sterne sind fortlaufend numeriert; *tragen zwei hintereinander aufgeführte Sterne dieselbe Nummer, so bedeutet dies, daß sie als zwei in jeder Hinsicht nahestehende Sterne einen Doppelstern bilden und so statistisch einzeln brauchbar sind.*

Alle näheren Einzelheiten werden sich in der demnächst in einer astronomischen Zeitschrift erscheinenden Arbeit Pilowskis finden, der unter anderem auch das Beobachtungsmaterial kritisch würdigen wird.

M, T und U sind unabhängige Zustandsvariable, ϱ läßt sich in bekannter Weise aus jenen Variablen berechnen; gerade letztere Größe dürfte diejenige Eigenschaft eines Sternes sein, die ihn betreffs seines Entwicklungsganges besonders gut charakterisiert. Es ist wichtig, daß sich für einzelne Sterne der Durchmesser und somit bei bekanntem M auch die Dichte direkt bestimmen läßt.

Als Anfang eines Sternes nehmen wir, wie seit langem allgemein üblich, eine Zusammenballung von Materie in sehr geringer Dichte und zunächst niedriger Temperatur an. Die maximalen Massen der Komponenten der Doppelsterne liegen bei 30 bis 40 Sonnenmassen; wir haben aber von vornherein keinen Grund, kleinere Anfangsmassen als nicht existierend anzunehmen.

Bezüglich der Energieentwicklung im Innern der Sterne versuchen wir im folgenden, physikalisch begründete spezielle Vorstellungen zu entwickeln. Es hängt jene natürlich von der chemischen Zusammensetzung des Sternes ab. Wir gehen von der einfachsten und an sich gewiß nicht unwahrscheinlichen Annahme aus, daß bei den mit 30 bis 40 Sonnenmassen beginnenden Komponenten der Doppelsterne die chemische Zusammensetzung (in erster Linie der Gehalt am aktiven, d. h. energieliefernden Material) nahe gleichförmig ist, eine Annahme, die an sich einleuchtend wird, wenn wir der im Weltenraum überall zur Verfügung stehenden Ausgangssubstanz der Sternbildung eine ziemlich gleichförmige Beschaffenheit zuschreiben. Diese Annahme zu prüfen, war ein Hauptpunkt dieser Arbeit, das Ergebnis scheint zu ihren Gunsten ausgefallen zu sein. Man ist daher berechtigt, wenigstens zunächst, die Annahme zu machen, daß auch Sterne von *geringerer* Anfangsmasse eine analoge chemische Zusammensetzung besitzen, doch liegt zur Zeit kein genügendes Beobachtungsmaterial vor, diese Annahme direkt, d. h. an der Hand einer Zusammenstellung, wie Tabelle 1, zu prüfen. Wohl aber dürfte es auf Grund dieser Arbeit möglich sein, auf indirektem Wege selbst bei Sternen, deren Masse wir nicht kennen — und dazu gehört die weitaus größte Mehrzahl aller Sterne —, die Richtigkeit obiger Annahme zu untersuchen (vgl. Zusammenfassung).

Man erkennt auf den ersten Blick, daß in der Tat die Temperaturen im Sinne der Entwicklungstheorie rasch ansteigen, um dann stetig von etwa 20000^0 bis zu etwa 3000^0 abzunehmen; die Massen nehmen stetig von 30 bis zu etwa 0,3 ab, d. h. der Stern verliert mehr als 99% seiner Masse, sicherlich die merkwürdigste Erscheinung, die physikalisch zu deuten unsere Hauptaufgabe sein wird. Die Außentemperaturen dürften anfänglich rasch ansteigen, was bei dem geringen Material gerade im ersten Entwicklungsstadium (vgl. aber weiter unten) nur wenig zum Ausdruck kommt; die ausgestrahlten Energien nehmen in folgender Tabelle 1 um etwa sechs Zehnerpotenzen stetig ab; im Sinne der Entwicklungstheorie dürften sie anfänglich rasch ansteigen, was bei dem geringen für das Anfangsgebiet vorliegenden Material ebenfalls nicht zum Ausdruck kommt (vgl. weiter unten). Die Dichten steigen kontinuierlich und regelmäßig von 10^{-6} bis zu etwa 10, also um sieben Zehnerpotenzen.

Die Ungenauigkeiten können, besonders was die Berechnung der Dichten anlangt, groß sein und werden hier gewiß 100% bisweilen übersteigen. Aber für die Hauptfrage, ob unsere Tabelle den Charakter eines Entwicklungsganges eines gewissen Sterntypus darstellt, wären selbst größere Unsicherheiten belanglos, wenn man bedenkt, um welch gewaltige Veränderungen

Tabelle 1.

Nr.	M	T	U	ϱ	Name
1	29,3	3 600	13 000	$0{,}8 \cdot 10^{-6}$	ζ Aur
2	21,2	20 000	9 800	0,05	V Pup
2	16,3	18 200	5 100	0,05	V Pup
3	17,6	21 400	5 000	0,16	Y Cyg
3	17,4	21 400	3 600	0,16	Y Cyg
4	7,5	18 200	2 000	0,10	u Her
5	6,7	13 600	580	0,09	U Sge
6	4,8	18 200	910	0,16	Z Vul
7	6,2	14 300	650	0,10	T Aql
7	5,1	14 300	480	0,09	T Aql
8	4,6	14 300	600	0,07	Algol
9	4,6	14 300	660	0,06	R S Vul
10	5,4	16 900	800	0,18	U Oph
10	4,7	16 900	690	0,16	U Oph
11	5,2	18 200	1 500	0,10	A G Per
11	4,6	18 200	580	0,25	A G Per
12	5,1	18 200	360	0,51	U Cr B
13	3,8	11 650	46	0,78	ζ U Ma A
13	3,8	11 650	29	1,56	ζ U Ma A
14	2,4	13 000	200	0,11	β Aur
14	2,4	13 000	200	0,11	β Aur
15	2,9	11 100	50	0,47	X Tri
16	2,2	9 400	35	0,19	W W Aur
16	1,9	9 400	27	0,24	W W Aur
17	2,2	13 000	85	0,28	R X Her
17	1,9	13 000	85	0,34	R X Her
18	2,1	11 650	53	0,45	T X Her
18	1,8	11 650	30	0,55	T X Her
19	2,6	11 650	45	0,55	Sirius
20	1,9	13 000	63	0,44	T V Cas
21	1,3	13 000	50	0,32	R Z Cas
22	1,5	6 240	5,4	0,19	ζ Her
23	1,5	7 600	5,9	0,52	Prokyon
24	1,64	6 550	2,6	0,78	99 Her
25	1,57	7 800	7,5	0,45	ξ_1 Sco
25	1,57	7 200	5,4	0,45	ξ_1 Sco
26	1,54	8 300	5,0	1,14	j Vir
26	1,54	8 300	4,9	1,18	j Vir
27	0,83	6 280	1,4	0,81	β 648
28	1,00	6 300	0,87	1,97	η Cas
29	1,00	[5 780]	1,00	1,00	Sonne
30	1,16	6 240	2,7	0,39	ζ Cri A
30	1,16	6 240	1,4	1,04	ζ Cri B
31	0,70	6 550	0,98	1,92	W U Ma
31	0,50	6 550	0,98	1,40	W U Ma
32	0,64	6 000	0,47	2,20	i Boo
32	0,64	6 000	0,47	2,20	i Boo
33	0,71	6 240	1,2	0,95	η Cr B
33	0,71	6 240	0,74	0,75	η Cr B
34	0,77	6 000	0,69	1,60	9 Arg
34	0,55	6 000	0,40	2,50	9 Arg
35	0,93	5 300	0,60	1,12	70 Oph
35	0,70	4 400	0,20	1,48	70 Oph

Nr.	M	T	U	ϱ	Name
36	0,63	3200	0,056	1,40	Y Y Gem
36	0,57	3200	0,047	1,80	Y Y Gem
37	0,40	2800	0,031	0,91	B Her
37	0,32	2800	0,020	1,45	C Her
38	0,25	2800	0,011	2,8	Krüger 60
38	0,21	2700	0,0037	15	Krüger 60
(39	0,23	2300	0,0060	2,1	O_2 Eri C

Es handelt sich in obiger Tabelle um 60 Sterne, also für statistische Zwecke schon ein ziemlich großes Material. Geordnet sind sie möglichst nach ihrem wahrscheinlichen Entwicklungsstadium, in erster Linie also nach ihren Massen.

der Sterneigenschaften es sich in unserer Tabelle handelt. Übrigens kann unter anderem auch wohl das Novastadium, das alle Sterne ein oder mehrere Male durchlaufen dürften, die Eigenschaften des Sternes, wenn auch nur mehr vorübergehend (d. h. z. B. für einige hunderttausend Jahre), ändern, so daß einige seltene Ausnahmen von normalem Verlauf nicht überraschen könnten.

Das nach den oben mitgeteilten Gesichtspunkten zusammengestellte Material dürfte vollständig sein. Die Sonne, obwohl sie es nur zu der relativ sehr unbedeutenden Planetenentwicklung, nicht zu einer Doppelsternbildung gebracht hat, ordnet sich ziemlich gut in unsere Tabelle ein.

Zwei Sterne sind nach reiflichen Erwägungen mit Herrn Dr. Pilowski nicht in die Tabelle aufgenommen:

M	T	U	ϱ	Name
3,7	18 200	2800	0,024	λ Tauri
1,9	13 000	290	0,087	δ Librae

Ihre Mitberücksichtigung würde übrigens unsere nachfolgende Mittelwertstabelle nur ganz unwesentlich geändert haben. Aber bei obigen beiden Sternen sind T und U so viel größer, ϱ so viel kleiner, als dem ganzen Verlauf in Tabelle 1 entspricht, daß die Vermutung nicht abzuweisen ist, daß es sich hier entweder um ungewöhnlich große Beobachtungsfehler, oder auch um vorübergehende, etwa durch starke Protuberanzen oder einen Novazustand hervorgerufene längere Störungsperioden handelt. Um eine der Wahrheit möglichst nahekommende Mittelwertsbildung zu erreichen, erschien jedenfalls der Ausschluß obiger beider Sterne geboten.

Weitere drei Doppelsterne

Nr.	M	T	U	ϱ	Name
1	4,2	6050	115	0,004	Capella
1	3,3	7200	76	0,019	Capella
2	1,75	6550	40	0,014	ε Hydrae
3	1,41	4300	2,5	0,048	A R Lacertae
3	1,42	4900	2,2	0,21	A R Lacertae

fallen offenbar systematisch aus Tabelle 1 heraus; es ist dies die den Astronomen längst als eine besondere Gruppe („gelbe Riesensterne") bekannte Sternkategorie; bei niedrigen Außentemperaturen sind sie wegen ihrer kleinen Dichten doch relativ hell. Bekanntlich deutet man sie als Sterne von im Prinzip ähnlicher Entwicklung, wie die der Sterne der Tabelle 1, jedoch beginnend mit kleineren Anfangsmassen (z. B. 5 bis 15). Sterne von so geringen Anfangsmassen kommen seltener zur Doppelsternbildung, im übrigen ist aber dieser Sterntypus sehr häufig. In ihrem spätesten Stadium, wenn ihre Massen unter die der Sonne gesunken sind, gleichen sie sich offenbar dem Entwicklungsgang der Tabelle 1 ein. Es ist daher nicht ganz ausgeschlossen, daß z. B. die Sonne ebenfalls in die Sternkategorie, die mit kleinerer Anfangsmasse begonnen hat, gehört, wodurch auch leichter verständlich gemacht würde, daß sie sich nicht in einen Doppelstern gespalten hat. Auf derartige Fragen wird Herr Pilowski später eingehen; hier sei nur die wichtige Einschränkung betont, die unsere Tabelle im Einklang mit den einleitenden Betrachtungen erfährt: sie gibt uns die Entwicklung einer ganz bestimmten Kategorie von Sternen wieder, freilich der bedeutsamsten, nämlich derjenigen, die mit großen Anfangsmassen entstanden sind. Diese Anfangsmassen dürften etwa 30 bis 40 Sonnenmassen betragen haben, die sich dann in einem frühen Stadium in zwei oder mehrere Komponenten gespalten haben. Ein aus der astronomischen Meßtechnik leicht erklärlicher Zufall hätte uns hiernach fast ausschließlich ein gerade auf diese wichtige Sternkategorie bezügliches reiches Beobachtungsmaterial beschert. Wenn wir die in ihren Eigenschaften nahestehenden Sterne nunmehr zusammenfassen und das Mittel nehmen, so entsteht Tabelle 2, die einen so vollendet regelmäßigen Gang aufweist, daß jeder Zufall ausgeschlossen ist.

Die erste Vertikalkolumne bezeichnet die Nummern der gemittelten Sterne, d. h. die Ordnungsnummern, die sie in Tabelle 1 tragen. Es ist zu beachten, daß zu derselben laufenden Nummer häufig zwei Sterne gehören,

Tabelle 2.

Nr.	M	T	U	U/M	ϱ	Lebensdauer (Jahrmilliarden)	Energieentwicklung (Sonnenmilliarden)[1]
1	29,3	3 000	13 000	370	$0{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,002	26
[vgl. w. u.	28	22 000	40 000	1430	0,01]	0,0035	66
2 — 3	18,1	20 200	5 700	320	0,105	0,0045	74
4 — 13	5,4	16 300	812	150	0,16	0,0095	78
14 — 21	2,5	11 800	71	28	0,39	0,071	83
22 — 26	1,53	7 400	6,0	3,9	0,67	0,82	87
27 — 30	1,03	6 170	1,5	1,5	1,25	2,0	89
31 — 35	0,68	5 930	0,70	1,0	1,66	5,1	91
36 — 39	0,37	2 800	0,025	0,07	3,6	18	91,4

die gleichartige Komponenten eines Doppelsternes sind. An der Spitze der Tabelle steht ein im Anfangsstadium begriffener Stern; an denselben schließt sich annähernd ein Doppelstern mit nahe gleichen Massen an:

36,3	22700	140000	0,0027	AO Cas
33,8	22700	50000	0,0091	„ „

Der Stern mußte bei seiner ungewöhnlich großen Anfangsmasse ($36 + 34 = 70$!) und da die Leuchtkräfte ziemlich verschieden sind, nach den festgesetzten Kriterien aus Tabelle 1 ausgeschlossen werden, aber er ist offenbar gerade für die Beurteilung des Anfangsstadiums, wenn auch nicht quantitativ genau, so doch qualitativ von allerhöchster Bedeutung. Es handelt sich um einen Stern, der es, wenn auch wohl nur sehr vorübergehend, da diese Sterne äußerst selten sind, zu einer ganz gewaltigen Leuchtkraft gebracht hat. Wegen des geringen Beobachtungsmaterials gerade im wichtigsten Anfangszustande schien es richtig, den oben erwähnten Doppelstern, über den gute Messungen vorliegen, nicht völlig auszuschließen, sondern abzuschätzen, wie sich etwa ein Stern von geringerer Anfangsmasse normalerweise in dem Gebiet zwischen den Massen 29,3 und 18,1 verhalten hätte; wir gelangen so zu den Zahlen

M	T	U	ϱ
28	22 000	40 000	0,01

Es wird nicht irreführend sein, wenn ich diese Daten in Klammern an zweiter Stelle in die Tabelle 2 eingesetzt habe; schließlich bedeuten sie ja nur eine mäßige Extrapolation der Daten der beiden Komponenten

[1] Von der Sonne während einer Milliarde Jahren (bei gleichbleibender Helligkeit) ausgestrahlte Energie ($1{,}17 \cdot 10^{50}$ erg).

des obigen Doppelsternes. Für die allgemeine Orientierung dürften sie nützlich sein; auch bitte ich zu bedenken, daß es doch hier darauf ankommt, ein möglichst sicheres Bild der Sternentwicklung zu geben, und von diesem Standpunkte wäre es offenbar ein Fehler, den besprochenen Doppelstern gänzlich fortzulassen, zumal anderes Beobachtungsmaterial für das betreffende Entwicklungsgebiet, in welchem U den maximalen Wert annimmt, nicht vorliegt.

2. Im Sinne der in meiner eingangs erwähnten Monographie gemachten Ausführungen nehmen wir an, daß in unserem galaktischen System fortwährend Sterne in Gestalt der Riesennebel neu sich bilden, daß ihre Masse großenteils oder vielleicht vollständig[1]) verschwindet, so daß also bezüglich der Zahl der Sterne und insbesondere bezüglich des Häufigkeitsverhältnisses der verschiedenen Sterntypen ein Dauerzustand besteht („Prinzip des stationären Zustandes"). Es soll aber nicht behauptet werden, daß unser Milchstraßensystem dauernd in dem jetzigen Zustande beharrt, sondern mit unserer Hypothese sind durchaus Veränderungen vereinbar, wenn sie sich erst in Zeiträumen von mehr als 10^{11} bis 10^{12} Jahren merklich auswirken. Innerhalb dieses Zeitraumes können sich nämlich etwa ein Dutzend „Sterngenerationen" hintereinander bilden, wie die nunmehr zu erläuternde Methode der Zeitbestimmung zeigen wird.

Es ist nämlich wichtig, daß eine solche Zeitbestimmung, wenn auch nur der Größenordnung nach, sicher, d. h. ohne unwahrscheinliche weitere Annahmen, möglich wird. Aus der Hypothese des stationären Zustandes folgt, daß ein Entwicklungsstadium des Sternes, das sehr rasch durchlaufen wird, nur sehr selten am Himmel zu finden sein wird und umgekehrt. Über die Häufigkeit der Sterne in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien, gegeben durch ihre Leuchtkräfte, besitzen wir zuverlässige Schätzungen; wir operieren mit folgender (abgekürzten) statistischen Tabelle (Siedentopf, Grundlagen der Kosmogonie, Göttingen, Nr. 3, 1928, und eine demnächst erscheinende Untersuchung von Pilowski):

Absolute bolometrische Sterngröße	−4	−2	0	+2	+4	+6	+8	+10
Sternzahl pro Volumeneinheit . .	0,003	0,017	0,22	0,56	1,7	3,7	5,7	9,8

Die Sterngrößen sind bekanntlich so definiert, daß das Verhältnis der Leuchtkräfte zweier, um eine Größenklasse verschiedener Sterne 2,512 beträgt ($\log 2{,}512 = 0{,}4$).

[1]) Am wahrscheinlichsten dürfte natürlich die Annahme sein, daß die roten Zwergsterne, vielleicht in Gestalt daraus entstehender weißer Zwerge, Keime neuer Sterne werden (vgl. w. u., Abschnitt 6).

Im Anfangsgebiet der Tabelle 2 braucht also eine Abnahme der bolometrischen Helligkeit um eine Größenklasse nur $^1/_{3000}$ der Zeit, wie im Endzustande. — Die in Tabelle 1 verzeichneten und in Tabelle 2 gemittelten Gruppen umfassen folgende Änderungen der bolometrischen Sterngrößen:

2—3	4—13	14—21	22—26
— 5,0 bis — 4,0	— 4,0 bis — 2,5	— 2,5 bis 0	0 bis + 3,0

27—30	31—35	36—39
+ 3,0 bis + 4,7	+ 4,7 bis + 7,0	+ 7,0 bis 10,5

Es werden die Differenzen vorstehender Helligkeiten mit der ihrem Mittelwert entsprechenden Häufigkeitszahl multipliziert, wodurch die relativen Zeitdauern für die betreffende Gruppe gegeben sind. Bei den beiden ersten Zahlenreihen der Tabelle 2 würde diese Methode offenbar nur ganz unsichere Werte liefern, so daß der zweite Lebensdauerwert in Tabelle 2 extrapoliert wurde. Der erste bezieht sich auf die Zeit von der Bildung des Doppelsternes bis zu dem Zustande $M = 28{,}3$, die sich, und zwar nicht relativ, sondern absolut der Größenordnung nach abschätzen ließ (vgl. Abschn. 5).

Wir brauchen nun aber noch ein absolutes Zeitmaß und benutzen als solches die bekannte Feststellung[1]), daß das Alter der starren Erdkruste mindestens 1,5 Milliarden Jahre beträgt. Wir können nun, wenn auch nur schätzungsweise, vermuten, daß die feste Erdkruste sich gebildet hat, als die Sonne etwa 10 bis 20mal heller war als heute; viel heller kann sie nicht gewesen sein, denn sonst hätte die Erde sich nicht bis zur Erstarrung ihrer Oberfläche abkühlen können; viel kürzer wird sie aber auch nicht gewesen sein, weil, wie der Zustand der Venus zu lehren scheint, eine Atmosphäre früher die Oberfläche des Planeten vor intensiver Strahlung geschützt hat, indem die Atmosphäre stark reflektierend wirkt. Übrigens trifft es sich glücklich, daß die Zeiträume in dem Gebiet, in das wir die Bildung der starren Erdkruste zu legen haben, bereits so kurz gegen 1,5 Milliarden werden, daß es nicht viel ausmacht, wie hoch wir die Sonnenstrahlung zu diesem Zeitpunkte annehmen. — In Tabelle 2 liegt der besprochene „Standardzeitraum" etwa zwischen 0,2 und 1,7 Jahrmilliarden.

Es ist möglich, daß bei unserer Berechnung die Lebensdauer der roten Zwergsterne zu groß ausgefallen ist. Die oben mitgeteilte statistische Häufigkeitstabelle bezieht sich nämlich auf alle Sterne, während wir streng-

[1]) Vgl. darüber O. Hahn, Radioaktivität und Geschichte der Erde; 64 S. Berlin, J. Springer, 1926.

genommen eine Häufigkeitstabelle haben müßten, die sich lediglich auf Sterne mit der Anfangsmasse 30 bis 40 erstreckt. Wenn aber, wie nicht zu bezweifeln, letztere Sternkategorie einen sehr beträchtlichen Bruchteil aller Sterne bildet, so kann der Fehler nicht allzu groß sein. Der Umstand freilich, daß Sterne aller Anfangsmassen in das gleichartige Stadium der roten Zwerge einmünden, läßt es doch vermuten, daß in Tabelle 2 die beiden letzten Zahlen der Lebensdauern zu groß ausgefallen sein könnten. Für alle unsere Betrachtungen ist dies übrigens ganz nebensächlich.

3. Wir wenden uns jetzt der wichtigen Frage zu, woher die Sterne die Energie ihrer besonders im Anfangsstadium erstaunlich hohen Wärmestrahlung beziehen. Die Gravitationsarbeit, die für den Physiker früher die einzige Erklärungsmöglichkeit bot, deckt bekanntlich nur einen minimalen Bruchteil der erforderlichen Energie und reicht nicht entfernt aus, wenn sie auch, wie wir noch sehen werden, bisweilen doch merklich mitwirken kann.

In meiner Monographie untersuchte ich die Möglichkeit, mit den bekannten Radioelementen langer Lebensdauer, also Uran und Thor, auszukommen und kam zu der Feststellung, daß zwar der Größenordnung nach diese Energielieferungen ausreichen können, daß aber, wenn wir nicht annehmen wollen, daß beide Elemente in den Sternen unter dem Einfluß zahlloser Stöße, besonders durch Wasserstoffkerne, schneller zerfallen, die radioaktive Wärme nicht ausreicht. Wenn man auch gegenwärtig die eben erwähnte Möglichkeit des schnelleren Zerfalls der bekannten Radioelemente keineswegs mehr ausschließen wird, so können doch die riesigen Energiemengen, die die Sterne in ihrem Anfangsstadium ausstrahlen, durch die bisher bekannten Radioelemente kann gedeckt werden. Ich wies daher schon 1921 auf die Möglichkeit der Mitwirkung von Radioelementen höherer Ordnungszahl hin, und daß diese Möglichkeit an sich keineswegs besonders hypothetisch ist, lehren ja die bekannten neuen Entdeckungen auf diesem Gebiet[1]); der Einspruch, den Astrophysiker gegen meine damalige Annahme erhoben, ist übrigens auch wohl nie von einem Fachmanne geteilt worden. Die Existenz hochaktiver Massenteilchen, die die neueren Forschungen über die Ultrastrahlung nachgewiesen haben und die wir im folgenden kurz als „Ultrakorpuskeln" bezeichnen wollen, weist uns wohl darauf hin, daß mindestens die Strahlung im Anfangsstadium

[1]) E. Fermi, O. Hahn und L. Meitner, 1934 und 1935; vgl. darüber Naturwissensch. vom 2. August 1935, S. 544.

durch diese Gebilde gedeckt werden dürfte. Wir hätten uns also vorzustellen, daß jene Ultrakorpuskeln in einem merklichen Betrage in neu entstehenden Sternen vorhanden sind.

Wir kennen aber noch eine zweite Energiequelle, die experimentell genau erforscht ist, nämlich die Atomzertrümmerung, die ja mit Wärmeentwicklung von ähnlicher Größe verbunden ist, wie der radioaktive Atomzerfall. Bis vor kurzem konnte man allerdings nicht annehmen, daß die Atomzertrümmerung in den Sternen eine erhebliche Rolle spielt; denn zur Atomzertrümmerung gebrauchte man Energien stoßender Massenteilchen, die Spannungen von Millionen Volt entsprechen, während die kinetische Energie im Innern der Sterne, woselbst als Maximaltemperatur etwa 50 Millionen Grad angenommen werden, demgemäß nur etwa 6000 Volt entspricht. In jüngster Zeit aber hat sich diese Sachlage völlig durch die Entdeckung von Atomzertrümmerungen geändert, die tatsächlich schon bei 10000 bis 20000 Volt sich abspielen, entsprechend also Stößen von Wasserstoffkernen bei Temperaturen von 80 bis 160 Millionen Grad. Bei Berücksichtigung von Maxwells Verteilungsgesetz kann nicht bezweifelt werden, daß Wasserstoffkerne von diesen Spannungen entsprechenden Geschwindigkeiten im Innern der Sterne hinreichend oft auftreten. Die Entdeckung solcher Atomzertrümmerungen, die man in erster Linie Rausch von Traubenberg, Döpel, Rutherford u. a.[1]) verdankt, ist, worauf ich schon in einer Reihe von Vorträgen hinwies, für die Astrophysik von fundamentaler Bedeutung; daß von der Astrophysik diese Entdeckung für ihre Zwecke bereits gewürdigt wurde, ist anzunehmen, wenn es mir auch nicht bekannt geworden ist.

Die wichtigste in dieser Hinsicht gemachte Beobachtung ist die Zertrümmerung des Lithiumkernes im Sinne der Reaktion

$$Li^{+++} + H^{+} = 2\,He^{++} + \Delta m,$$

bei der es sich um die Atomgewichte

$$7{,}0146 + 1{,}0078 = 2 \cdot 4{,}002 \text{ (Massenverlust } \Delta m = 0{,}0181)$$

handelt; einem derartigen Massenverlust entspricht bekanntlich eine ganz gewaltige Wärmeentwicklung. Beim Bor und Beryllium hat man ähnliche Beobachtungen gemacht, und von hohem Interesse war mir daher eine Mitteilung von Prof. V. M. Goldschmidt[2]), daß nach seinen Untersuchungen

[1]) Näheres vgl. in der vortrefflichen Übersicht über Atomzertrümmerung von F. Kirchner, Ergebn. d. Naturwissensch. **13**, 64ff., 1934 (Jul. Springer). — [2]) Vgl. V. M. Goldschmidt, „Geochemie", Handwörterbuch der Naturw., II. Aufl., 1933, S. 902 u. 903.

in der Sonne gerade obige Elemente auffallend so selten sind, als ob sie durch irgendeinen Prozeß verbraucht worden seien.

Es ist nun wichtig, daß die drei Arten von Wärmeerzeugung, die nach heutigem Wissen in den Sternen eine maßgebliche Rolle spielen, nämlich erstens der Zerfall der Ultrakorpuskel und derjenige der gewöhnlichen radioaktiven Elemente, zweitens die Atomzertrümmerung und drittens die Gravitation, sich gut voneinander trennen lassen. Die Gravitation kann nur in singulären Fällen eine merkliche Rolle spielen, wenn nämlich eine Kondensation des Sternes zu höheren Dichten rasch erfolgt, Fälle allerdings, die wirklich vorzukommen scheinen. Der radioaktive Zerfall ist eine unimolekulare Reaktion, d. h. der Menge radioaktiven Materials pro Volumeneinheit proportional; die Atomzertrümmerung schließlich ist im Sinne obiger oder einer ähnlichen Reaktionsgleichung, da z. B. Lithium und Wasserstoffkerne zusammenstoßen müssen, eine bimolekulare Reaktion und daher dem Produkt der Konzentrationen beider reagierender Stoffe proportional. Bedeutet m/V die Konzentration der aktiven Masse im ersten, m_1/V und m_2/V die entsprechenden aktiven Massen im zweiten Falle, so ist die Wärmeentwicklung pro Volumeneinheit, wenn V das Volumen des Sternes bedeutet, im ersten Falle m/V, im zweiten $m_1 m_2/V^2$ proportional, oder es ist die gesamte Wärmeentwicklung im Stern

$$m \text{ bzw. } \frac{m_1 m_2}{V} \text{ d. h. } m_1 m_2 \varrho$$

proportional. Bei sehr geringen Dichten ist also die Wärmeentwicklung durch radioaktiven Zerfall fast allein maßgebend; je dichter der Stern wird, um so mehr muß die Atomzertrümmerung sich bemerkbar machen.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied beider Arten von Energielieferung ist ferner, daß die Radioaktivität von der Temperatur unabhängig ist, während die Atomzertrümmerung mit der Wucht der Atomstöße sehr rasch ansteigt; im Gebiet von 10000 bis 40000 Volt steigt sie auf etwa das Tausendfache an (vgl. bei Kirchner, l. c. S. 66), d. h. die Geschwindigkeit der Atomzertrümmerung hat einen überaus großen Temperaturkoeffizienten, wie er bekanntlich auch bei den chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet wird. Das bedeutet nun aber, daß ein Gemenge von Wasserstoff und Lithiumdampf bei hohen Temperaturen ein Sprengstoff wie Knallgas wird, natürlich von einer ganz anderen Größenordnung der Explosionskraft. Möglich, daß die Protuberanzen der Sonne, ferner das Novaphänomen und schließlich auch die Doppelsternbildung auf die Wirkung explosionsartig einsetzender Atomzertrümmerungen zurückzuführen ist; da wir die chemische

Zusammensetzung der Sterne im einzelnen nicht kennen, so ist natürlich jede Berechnung über die Stabilität der Sterne ausgeschlossen; ja selbst die Theorie der Stabilität eines sich selbst überlassenen Knallgasgemisches entzieht sich aus mancherlei Gründen einer sicheren Berechnung; um wieviel hilfloser stehen wir daher den analogen Fragen der Stabilität von Fixsternen gegenüber!

Im Sinne von Tabelle 1 und 2 können wir nunmehr die Entwicklung der Sterne folgendermaßen näher charakterisieren. Sehr energiereiche Korpuskeln ballen sich mit kosmischem Staube zu Gebilden von der Masse etwa 30 bis 40 zusammen: teils durch Gravitation, vielmehr aber durch die Wärmeentwicklung der Ultrakorpuskeln und ihrer Zerfallsprodukte wird der Stern rotglühend (Nr. 1 in Tabelle 2) und nimmt wohl in weniger als einer Million Jahren die Maximaltemperatur an. Aber die Wirkung der Ultrakorpuskel nimmt rasch ab, schon nach einigen hunderttausend Jahren sinkt sie auf die Hälfte, während auf der anderen Seite die Wärmeentwicklung durch Atomzertrümmerung infolge der stark zunehmenden Dichte immer wirksamer wird. Wegen des Aufbrauchs der Elemente, die unter den Bedingungen im Innern des Sternes einer merklichen Zertrümmerung überhaupt fähig sind, nimmt auch diese Wärmeentwicklung, aber wie Tabelle 2 lehrt, außerordentlich viel langsamer, als die erste starke Wärmeentwicklung durch eine Art radioaktiven Zerfalls ab, d. h. genau, wie zu erwarten war. Schließlich wird der Stern ein roter Zwergstern, strahlt wenig Energie mehr aus, aber, wenn etwa zum Schluß eine sehr starke Zunahme der Dichte erfolgte, so würde er sich nunmehr fast lediglich durch Gravitation nochmals stark erwärmen und weißglühend werden, d. h. er wird ein „weißer Zwergstern" (vgl. Abschn. 6).

Viele Versuche, zum Teil auf meine Anregung, sind ausgeführt worden, um im Innern der Erde die Strahlung, die den Ultrakorpuskeln entsprechen würde, d. h. die bekannte Ultrastrahlung, nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg. Durch Tabelle 2 ist der Mißerfolg jetzt klargestellt; die Ultrakorpuskel sind fast quantitativ im Stadium der Sonne, und daher natürlich auch der Erde, zerfallen. Wenn es auch nicht völlig ausgeschlossen ist, daß man bei der hohen Empfindlichkeit des Nachweises von Ultrastrahlen doch noch Spuren jener Ultrakorpuskel als minimalen Bestandteil der Erde experimentell nachweisen könnte, so darf der erwähnte Mißerfolg jedenfalls kein Erstaunen mehr hervorrufen oder gar als ein Beweis gegen meine Anschauungen angeführt werden.

Aber doch liegt die Möglichkeit eines fast direkten Nachweises vor, daß im Innern der Sterne dieselben Korpuskeln wirksam sind, welche die

Ultrastrahlung liefern. Wie ich nämlich in meiner Studie über neue Sterne[1]) bereits 1922 betonte, könnten bei einem Novaausbruch „die aus dem Innern des Sternes stammenden Massen stark radioaktive Substanzen enthalten", und ich wies ferner darauf hin, „daß man sich mit Meßinstrumenten ausrüsten möge, um beim Auftreten eines neuen Sternes zur Prüfung dieser ungemein wichtigen Fragen vorbereitet zu sein". Damals (1921) fand eine regelmäßige Kontrolle der Ultrastrahlung noch nicht statt; jetzt haben mehrere Forscher während des Auftretens des Nova Herkulis Anfang dieses Jahres die von mir vorgeschlagenen Messungen ausgeführt, mit dem Erfolge, daß einige eine merkliche Verstärkung der Ultrastrahlung beobachtet haben, wenn die Nova günstig stand, andere allerdings diesen Effekt nicht konstatieren konnten. Leider ist die Frage also noch nicht entschieden, aber eine gewisse Wahrscheinlichkeit spricht immerhin für ein Eintreten des von mir vermuteten Effektes. Sollte es glücken, denselben später einmal sicher nachzuweisen — nach Tabelle 2 können sich übrigens bezüglich ihres Gehaltes an Ultrakorpuskeln die Sterne je nach ihrem Entwicklungsstadium sehr verschieden verhalten! — so wäre damit zugleich der äußerst wichtige Beweis erbracht, daß es sich, wie ich übrigens von Anfang an[2]) vermutet habe, bei der Ultrastrahlung doch um eine Art radioaktiven Zerfalls handelt. Auf der anderen Seite darf man natürlich nicht übersehen, daß keineswegs mit Sicherheit zu rechnen ist, daß etwa beim Novaausbruch herausgeschleuderte Ultrakorpuskel sich wirklich durch eine Ultrastrahlung verraten; sie könnten ja auch bei dem Ausbruch von dicken Heliumschichten oder dergleichen eingehüllt sein, so daß keine merkliche Ultrastrahlung in den Weltenraum entsandt werden würde.

In der letzten Kolumne der Tabelle 2 ist mittels einer angenäherten Integration die Energiestrahlung unter Benutzung der U- und Lebensdauerwerte berechnet. Da es sich bei der Unsicherheit der Lebensdauerwerte nur um eine Überschlagsrechnung handeln kann, so wurden einfach die Zeitdifferenzen, die zwei benachbarten Horizontalkolumnen entsprechen, mit den entsprechenden U-Werten multipliziert, da ja die U-Werte als Mittelwerte mehrerer Zahlen sich ebenfalls auf das betreffende Entwicklungsgebiet beziehen. Wir werden also anzunehmen haben, daß zunächst vorwiegend die Ultrakorpuskeln nebst etwaigen Zerfallsprodukten wirken, hierauf vorwiegend die Atomzertrümmerungen, während ganz zum Schluß

---

[1]) „Auftreten neuer Sterne". Rektoratsrede August 1922 (Berlin, Universität). — [2]) Bereits vor der Entdeckung der Ultrastrahlung (vgl. l. c., S. 36).

bei dann etwa auftretenden hohen Kontraktionen die Gravitationsarbeit maßgebend wird.

Zur näheren Begründung obiger Ausführungen betrachten wir am besten die Werte U/M der Tabelle 2, d. h. die auf die Masseneinheit reduzierte Energieabgabe in ihrer Abhängigkeit von der Lebensdauer. Im Gebiete $U/M = 320$ bis zu $U/M = 28$ haben wir in Zeiten von etwa einer Million Jahren einen Abfall auf die Hälfte; späterhin bedarf es dazu in ziemlich raschem Wechsel einer halben Milliarde Jahre und mehr. Es entspricht dies also der Auffassung, daß der Zerfall der Ultrakorpuskeln und zugleich wahrscheinlich derjenige ihrer Zerfallsprodukte rasch sich abspielt, während die später einsetzende Atomzertrümmerung sehr viel langsamer abklingt. Natürlich müssen beide Gebiete sich überdecken, aber trotzdem scheint sich deutlich zu verraten, wo der eine und wo der andere Effekt die Hauptrolle spielt. Wir können etwa sagen, daß fast ausschließlich die ersten 85 Sonnenmilliarden durch die direkte oder indirekte Wirkung der Ultrakorpuskel, die letzten 6 Sonnenmilliarden auf die der Atomzertrümmerung zu schieben sind. — Übrigens dürfen wir mit Sicherheit, wie oben geschehen, außer vielleicht im allerersten Entwicklungsstadium und natürlich auch nicht bei plötzlichen Eruptionen, den von mir gegebenen Ansatz (l. c., S. 47) machen, daß in jedem Augenblicke die vom Stern ausgestrahlte Energie gleich der im Innern entwickelten Energie ist. Wir wollen prüfen, inwieweit allein die Zertrümmerung der Lithiumkerne durch Stöße von Wasserstoffkernen die Energieabgabe decken könnte.

Die Sonne strahlt 1,9 erg pro Gramm und Sekunde aus, pro Gramm und Milliarde Jahre also

$$1{,}9 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 10^9 = 5{,}99 \cdot 10^{16}\ \text{erg},$$

auf der anderen Seite liefert Lithium (nebst dem äquivalenten Wasserstoff) pro Gramm (8 gleich Atomgewicht von Li + H)

$$\frac{0.0181 \cdot 9 \cdot 10^{20}}{8} = 2{,}03 \cdot 10^{18}\ \text{erg},$$

diese Energie würde also hinreichen, wenn die Sonne ganz aus Lithium + Wasserstoff bestände, ihre Strahlung für

$$\frac{2{,}03 \cdot 10^{18}}{5{,}94 \cdot 10^{16}} = 34\ \text{Millionen Jahre}$$

zu decken. Da es sich nur um die Deckung von etwa 6 Sonnenmilliarden handelt [1]), so würde es also genügen, wenn die Sonnenmasse bzw. die in Frage kommenden Sternmassen früher zu $^1/_6$ aus Lithium bestanden hätten. Berücksichtigen wir, daß es sicherlich auch bei anderen Elementen, insbesondere Bor und Beryllium, zu analogen Reaktionen kommen wird, daß ferner zum Teil gleichzeitig noch Strahlung durch Ultrakorpuskeln und ihre Zersetzungsprodukte, ferner schließlich auch die Radioaktivität von Uran und Thor usw. gerade im späten Stadium der Sternentwicklung merklich mitwirken kann, so dürfen wir als Ergebnis unserer Betrachtungen und Berechnungen feststellen, daß eine im ganzen wohl ziemlich plausible physikalische Deutung der Energiequellen der Sterne auf Grund unserer jetzigen Kenntnisse möglich ist.

4. Wir müssen jetzt noch über die ganz besonders wichtige Frage uns äußern, wie der ungeheure Massenschwund der Sterne in relativ geringen Zeiträumen, etwa 18 Milliarden Jahren, zu deuten ist. Der Umstand, daß im Anfangsstadium (vgl. in Tabelle 2 die Werte von U und Lebensdauer) der Massenschwund außerordentlich viel schneller erfolgt, wie im späteren Stadium, lehrt zunächst, daß er irgendwie mit den im Stern stattfindenden Energieentwicklungen zu tun hat. Man hat wohl daran gedacht, daß einfach die Einsteinsche Formel

$$\Delta M = \frac{E}{c^2}$$

den Massenschwund berechnen läßt, aber, wenn unsere Zeittabelle nicht total unrichtig ist, so beträgt der Massenverlust des Sternes durch Strahlung während seiner Lebensdauer nur $^1/_{6000}$ seiner Anfangsmasse [2]), spielt also praktisch gar keine Rolle. Schreiben wir dem Stern auf der anderen Seite etwa 6000mal größere Lebensdauer zu, als wir es getan haben, so würde allerdings zahlenmäßig die Einsteinsche Formel einfach den Massenschwund erklären können. Seltsamerweise hat man vielfach sich nicht gescheut, einen derartigen Ansatz zu machen, ohne sich ernstlich um die Ergebnisse der Physik zu kümmern. Denn es ist meines Erachtens völlig ausgeschlossen, daß im Stern die Massen einfach in Strahlung sich umsetzen

---

[1]) Der Annahme entsprechend, daß die Ultrakorpuskeln etwa die ersten 85 Sonnenmilliarden im Sternleben liefern. — Übrigens wird die Energiebilanz für die Atomzertrümmerung noch günstiger, wenn wir berücksichtigen, daß die Sterne nach Tabelle 2 anfänglich größere Massen hatten. — [2]) Pro Sonnenmilliarde $\frac{1{,}17 \cdot 10^{50}}{9 \cdot 10^{20}} = 0{,}13 \cdot 10^{30}$ Gramm; im Sternleben 91mal soviel, d. h. $12 \cdot 10^{30}$ Gramm oder $^1/_{200}$ Sonnenmasse anstatt 30 Sonnenmassen.

sollen; der Physiker kann in seinen Vakuumröhren Temperaturen ganz anderer Größenordnung erzeugen, als sie im Sterninnern vorhanden sein können, und ein derartiger Übergang von Materie in Strahlung hätte der Messung unmöglich entgehen können. Dazu kommt, daß eine Auflösung eines Elementenkernes in Strahlung überhaupt noch niemals auch nur einigermaßen sicher beobachtet worden ist. Man kann sogar behaupten, daß die erwähnte Anwendung der Einsteinschen Formel überhaupt ein physikalischer Trugschluß ist; die Formel besagt doch nur, daß Masse und Energie vertauschbar sein können, d. h. die Einsteinsche Formel ist eine reine Äquivalenzbeziehung; mit dem gleichen Rechte könnte man mit Hilfe des Gesetzes von der Erhaltung der Energie einfach den Ansatz machen, wir haben so und soviel Wärme, also bekommen wir auch entsprechend viel äußere Arbeit[1]). Tatsächlich hat man bisher ja auch nur beobachtet, daß, wenn wir Massenpartikeln kinetische Energie zuführen, ihre Masse entsprechend zunimmt, und umgekehrt, wenn bei den radioaktiven Prozessen kinetische Energie im Innern der Atomkerne verschwindet, wir einen entsprechenden Massenverlust erhalten. Der Ansatz, daß Eisen, Helium usw. im Innern der Sterne einfach in Wärme übergehen, ist für den Physiker unter den dargelegten Umständen eine unwahrscheinliche und ganz unbewiesene Behauptung. Übrigens stoßen bei den Astronomen Annahmen, daß die Sterne unseres Milchstraßensystems Billionen von Jahren alt sein sollen, auch auf mehrfache kinetische Bedenken[2]).

Zur Zeit sehe ich also nur die Möglichkeit, den statistisch nachgewiesenen Massenschwund der Sterne als *ein Verschwinden von Materie ohne Auftreten gleichzeitiger Strahlung*, d. h. wie man sich einfach ausdrücken kann, als „*nicht-relativistisch*" anzusehen. Ein solches Phänomen wird nun aber notwendig gefordert, wenn wir am stationären Zustand des Weltalls festhalten. Wie ich schon 1912 betonte (l. c. S. 2), bietet das Auftreten und der Zerfall radioaktiver Stoffe ein ganz besonders schwieriges Kapitel der Theorie des sogenannten Wärmetodes des Weltalls. Radioaktive Substanzen sind noch überall vorhanden, während sie, wenn wir mit Zeiträumen von Billionen

[1]) Die Einsteinsche Äquivalenzbeziehung weist darauf hin, daß, analog den thermodynamischen Hauptsätzen, noch weitere allgemeine Gesetze zu erwarten sind, in denen außer E und m noch eine oder mehrere Zustandsvariable auftreten. — [2]) So weist F. Nölke („Entwicklung im Weltall", 1926 bei H. Grand, Hamburg, S. 81) darauf hin, daß unser Planetensystem nicht gut Hunderte von Milliarden Jahre alt sein kann, weil in dieser Zeit fremde, nahe vorbeikommende Sterne die bekannten Regelmäßigkeiten der Planetenbahnen hätten stören müssen. Wir sind oben zu einem Alter des Sonnensystems von nur etwa zwei Milliarden Jahre geführt worden.

Jahren rechnen, doch längst ausgestorben sein sollten; aus anderen Elementen können sich nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich fortwährend neue bilden, denn die Radioaktivität ist ein praktisch fast vollkommen irreversibler Prozeß. Es steht also wohl fest, daß die Berechnung der Lebensdauer der Sterne aus ihrem Massenverlust nach Einsteins Formel mit unseren jetzigen physikalischen Kenntnissen unvereinbar ist und dürfte für den Physiker daher ausscheiden. Übrigens würde, wenn wir die Zeitdauern in Tabelle 2 ablehnen, deren relative Werte vom Standpunkte des Prinzips vom stationären Zustand ganz sicher sind, auch die doch allgemein als sicher geltende Bestimmung des Alters der Erdkruste entfallen, wenn wir unsere Zeitdauern mit 6000 multiplizieren müßten.

Natürlich ist die Hypothese des stationären Zustandes des Weltalls im ganzen, die übrigens offenbar nicht die *dauernde* Unveränderlichkeit unseres und anderer analoger Milchstraßensysteme fordert, im Widerspruch mit der Annahme des „Wärmetodes des Weltalls". Ich glaube nicht, daß es Physiker gibt, die wirklich an einen solchen „Wärmetod" glauben. Wer ernstlich an einen solchen glaubt, ist nach unserem heutigen physikalischen Wissen zu der Auffassung gezwungen, daß im Laufe der Zeit alle Materie verschwindet und daß schließlich nur eine Hohlraumstrahlung von konstanter Temperatur vom Weltall übrigbleibt, also sozusagen ein „noch viel grausigerer Wärmetod", als die alte Physik annahm, und ein solches Ende des Weltalls ist entsprechend wohl noch unwahrscheinlicher, als der „alte Wärmetod". Ich glaube nicht, daß man, wie es jetzt geschieht, zu vernünftigen Resultaten zu kommen vermag, wenn man stillschweigend mit Annahmen arbeitet, die zu einem Schlußresultat führen, an das man im Grunde selber nicht glaubt. Ich persönlich hätte mich nie mit astrophysikalischen Problemen beschäftigt, wenn ich nicht gehofft hätte, einen Ausweg gefunden zu haben.

Meine Auffassung hierüber entwickelte ich kurz 1912, ausführlicher in meiner eingangs erwähnten Monographie. Für den Physiker möchte ich sie ganz kurz hier in folgenden Sätzen zusammenfassen. Die Brownsche Bewegung ist bekanntlich ein wenn auch praktisch bedeutungsloser Durchbruch des zweiten Wärmesatzes. Nehmen wir aber an, wie ich und später Wiechert es dargelegt haben, daß der Lichtäther im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Materie sich befindet, so kommt man zu dem Resultat, daß er ganz ungeheure Energiemengen enthält, für die wir *untere* Grenzen dann sicher angeben können. Dann aber müssen sich, ganz analog der Brownschen Bewegung, aber quantitativ viel stärker, lokal sehr unwahrscheinliche Zustände herstellen, die zur Bildung von gewöhnlichen

Atomen, insbesondere (wie die fortdauernde Ultrastrahlung lehrt) auch besonders energiereichen Korpuskeln führt, die wir oben als „Ultrakorpuskeln" bezeichnet haben. Diese spalten sich, gemäß einer Art von radioaktivem Zerfall, allmählich und liefern so die Ultrastrahlung; ein anderer Teil dient zum Aufbau der Fixsterne und liefert bei ihrem allmählichen Zerfall dann die ungeheuren Energien, die sie im Anfangszustande ausstrahlen. Natürlich verlangt der stationäre Zustand des Weltalls im ganzen, daß ebensoviel Materie, wie auf die angedeutete Weise gebildet wird, in die Nullpunktsenergie zurückkehrt. Bildung wie Verschwinden von Materie findet hier natürlich „unrelativistisch", d. h. ohne maßgebliche Energieänderung statt, indem ein gegenseitiger Umsatz zwischen Materie und Nullpunktsenergie sich abspielt.

Diese von mir bereits (behufs „Rettung des Weltalls vor dem Wärmetode") 1912 supponierten Phänomene scheinen mir auch heute noch notwendig, um einen völlig stationären Zustand des Weltalls und einen wenigstens für längere Zeiten stationären Zustand des einzelnen Sternsystems zu begründen.

Tabelle 1 stellt das nicht relativistische Verschwinden von Materie vielleicht bereits beinahe als experimentellen Befund hin; für die Physik ist damit eine der wichtigsten experimentellen Aufgaben gegeben, nämlich die Prüfung, ob unter im Laboratorium realisierbaren Umständen (Erzeugung hoher kinetischer Energien von Ionen in Vakuumröhren, Einwirkung großer Mengen Radium auf Materie u. dgl.) nicht doch ein Masseschwund nachweisbar ist, der sehr viel größer sein muß, als den abgegebenen Energien entspricht. — Selbstverständlich handelt es sich bei obigen Betrachtungen um zunächst sehr unbestimmte und im einzelnen zunächst schwer verständliche Vorgänge; für die hier befolgten Zwecke reicht aber eine ganz vorläufige Hypothese aus, zu deren näherer Spezialisierung unsere jetzigen physikalischen Kenntnisse übrigens vielleicht noch unzureichend sind. Irgend eine andere Hypothese, die irgendwie astrophysikalisch brauchbar wäre, liegt nicht vor.

5. Es sei die dritte, in den Sternen mitwirkende Energiequelle, nämlich die Wärmeentwicklung durch die Arbeit, die die Gravitation bei der kontinuierlichen Zunahme der Sterndichten leistet, noch kurz diskutiert.

Die bekannte von Helmholtz gegebene Formel gibt für obige Wärme den Wert

$$W = \frac{3}{5}\frac{M^2}{R} f,$$

worin f die Gravitationskonstante, M die Masse des Sternes, R den Radius bedeutet, bis zu dem der Stern von einem *hohen* Anfangswert sich kontrahiert hat.

Für die Sonne folgt

$$W = \frac{3}{5}\,\frac{(1{,}95\cdot 10^{33})^2}{0{,}70\cdot 10^{11}}\cdot 6{,}68\cdot 10^{-8} = 2{,}18\cdot 10^{48}\ \text{erg}.$$

Nun strahlt pro Jahrmilliarde die Sonne (in ihrer jetzigen Beschaffenheit) $1{,}17\cdot 10^{50}$ erg aus, d. h. die Kontraktionsenergie würde die Sonnenstrahlung, wie bekannt, nur für 0,0185 Milliarden Jahre decken können, spielt also praktisch keine Rolle. Wir müssen aber beachten, daß unter besonderen Umständen es doch etwas anders liegen kann und wollen zunächst obige Formel auf eine für die Zahlen der Tabelle 2 bequeme Form bringen.

Ersetzen wir nämlich in der Helmholtzschen Formel R durch ϱ, so nimmt sie, wenn wir M in Sonnenmassen, ϱ in Sonnendichten ausdrücken, die einfache Form an:

$$W = 0{,}0185\cdot M^2\sqrt[3]{\frac{\varrho}{M}}\ \text{Sonnenmilliarden},$$

vorausgesetzt natürlich, daß es sich um eine in Vergleich zu ϱ nunmehr *sehr* kleine Anfangsdichte handelt. Die Gravitationsenergie bei dem Übergang des Sternes von der Masse 29,3 in denjenigen von der Masse 18,1 (Tabelle 2) ergibt sich zu

$$W = 0{,}0185\cdot 23{,}7^2\sqrt[3]{\frac{0{,}105}{23{,}7}} = 1{,}7\ \text{Sonnenmilliarden}.$$

beträgt also nur 1/30 der während dieser Kontraktion subatomar entwickelten Energie. Die Massenänderung während dieses Prozesses von 29,3 bis 18,1 könnte allerdings in noch unbekannter Weise die Gravitationswirkung irgendwie beeinflussen; da aber kein Grund zur Zeit hierfür einzusehen ist, haben wir oben einfach so gerechnet, als ob die mittlere Masse konstant geblieben wäre.

Wenn etwa die weißen Zwergsterne durch Bildung aus den roten am Ende der Sternentwicklung durch Kontraktion auf sehr hohe Dichten gelangen, so tritt eine für das Sternleben im Endzustande sehr beträchtliche Wärmeentwicklung auf. Man kennt die Daten für einen Fall

von Doppelsternbildung, bei dem ein weißer Zwergstern die Hauptkomponente bildet:

M	T	U	ϱ	
0,46	11 650	0,0096	32 000	O_2 Eri B
0,23	2 300	0,0060	2,1	O_2 Eri C

Der Nebenstern ordnet sich (als letzter Stern der Tabelle 1, eingeklammert!) gut in die letzte Gruppe der Tabelle 1 ein, ein neuer Beweis dafür, daß die Sterne verschiedenster Anfangsbeschaffenheit schließlich in das gleiche Endstadium eintreten. Der Hauptstern fällt zunächst als weißer Zwerg völlig heraus; für ihn berechnet sich die Gravitationsenergie zu

$$W = 0{,}0185\,(0{,}46)^2 \sqrt[3]{\frac{32\,000}{0{,}46}} = 0{,}162 \text{ Sonnenmilliarden};$$

mit anderen Worten, die Gravitationsenergie reicht aus, um den weißen Zwergstern bei der jetzigen Strahlung (0,0096) 17 Milliarden Jahre zu speisen!

Ein weiteres interessantes Ergebnis liefert die Berechnung der Gravitationsenergie beim Begleiter des ersten Sternes von Tabelle 1 und 2; seine Daten[1]) sind:

M	T	U	ϱ
12,4	19 000	650	0,91

Es beträgt die Gravitationsenergie also

$$W = 0{,}0185\,(12{,}4)^2 \sqrt[3]{\frac{0{,}91}{12{,}4}} = 1{,}20 \text{ Sonnenmilliarden},$$

d. h. bei der jetzigen Strahlung würde diese Energie für

$$\frac{1{,}20}{650} = 0{,}0018 \text{ Milliarden Jahre}$$

ausreichen. Nehmen wir an, daß der Begleiter nur wenig aktive Massen vom Hauptstern mitbekommen hat[2]), so würde sein Alter etwa zwei Millionen

[1]) Eine neue, äußerst interessante Arbeit von H. Schneller-Babelsberg (vgl. Naturw. vom 3. Mai 1935) hat für obigen Doppelstern etwas, für unsere Zwecke aber nicht wesentlich andere Daten ergeben, die bei anderer Gelegenheit berücksichtigt werden sollen. — [2]) Dies scheint deshalb notwendig, weil anderenfalls der Begleiter sich unmöglich so stark hätte kontrahieren können.

Jahre betragen, aber es kann kleiner sein, wenn der Stern früher viel mehr gestrahlt hat, und es kann größer sein, wenn Ultrakorpuskeln und Atomzertrümmerung mitgewirkt hätten. Diese Rechnung ist deshalb wichtig, weil sie ein, wenn auch nur angenähertes, Bild vom Lebensalter des Begleiters, d. h. über die Zeit gibt, die seit der Doppelsternbildung verflossen ist. Die Zahl schließt sich gut den in Tabelle 2 berechneten Zeitläuften an.

6. Bei der Abfassung dieser Arbeit wollte ich von den weißen Zwergen als einer zunächst unerklärlichen Erscheinung absehen; wie sollte sich ein aus einem energetisch fast verbrauchten Material bestehender roter Zwerg zu viel höherer Temperatur entwickeln? Diese Frage ist durch die Berechnung der ins Spiel tretenden Gravitationsenergie gelöst; es entsteht aber dafür die neue Frage: wie ist die Schrumpfung zu den ganz unerhört großen Dichten der weißen Zwerge zu deuten?

Hier scheint mir die Hypothese naheliegend, daß bei einzelnen (nicht notwendig allen) roten Zwergen bei dem gewaltigen Massenschwund *eine Anreicherung an Neutronen*[1]) stattgefunden hat. Damit wäre ja allerdings das Auftreten der weißen Zwerge am Schluß der Sternentwicklung völlig verständlich gemacht. Zur Prüfung dieser Hypothese wäre es wichtig, nach allmählichen Übergängen von roten in weiße Zwergsterne zu suchen: wenn sich, was durchaus möglich wäre, dieser Übergang in relativ kurzen Zeiträumen abspielt (z. B. etwa einer Million Jahren), so wären die Aussichten, solche Übergänge zu finden, allerdings gering. Bemerkt sei nur noch, daß das starke Gravitationsfeld an der Oberfläche eines weißen Zwerges ihn besonders dazu geeignet machen könnte, als Kern neuer Sternbildung zu dienen[2]).

7. *Zusammenfassung.*

In einer ersten Tabelle finden sich 60 Sterne mit bekannten Massen zusammengestellt, von denen nach früher gegebenen Gesichtspunkten eine im wesentlichen normale Entwicklung anzunehmen ist. In der Tat ordnen sie sich hinreichend gut bezüglich aller ihrer Eigenschaften in deutlicher Gesetzmäßigkeit an. In einer zweiten Tabelle sind die Mittelwerte aus in der Entwicklung nahestehenden Sternen verzeichnet, die nunmehr einen vollendet regelmäßigen Gang zeigen.

Unter Benutzung der bekannten Häufigkeitswerte der einzelnen Sterngruppen lassen sich die relativen Lebensdauern dieser Sternkategorien

[1]) Dies müßte der Fall sein, wenn etwa Neutronen als eine ganz besondere Form der Materie gar nicht oder sehr langsam zur Nullpunktsenergie zurückkehren bzw. aus ihr entstehen. — [2]) Vgl. hierzu auch Grotrian und Kopff, Erforschung des Weltalls, S. 237, 1934.

berechnen; unter Verwendung zweier Absolutwerte, in erster Linie des bekannten Alters der Erdkruste, lassen sich die Absolutwerte der Lebensdauern angeben. Durch eine angenäherte Integration folgt dann die in den verschiedenen Entwicklungsstufen ausgestrahlte Energie.

Es wird nunmehr klar und bis zu einem gewissen Grade quantitativ erkennbar, welcher Art die Energieentwicklung im Laufe des Sternenlebens ist. Zunächst werden erstaunlich große Energiemengen ausgestrahlt, die als mit dem Agens, das die Ultrastrahlung liefert, zusammenhängend, d. h. nach der Art radioaktiver Prozesse wirkend gedeutet wurden; diese Energieentwicklung wirkt nur relativ kurze Zeit, deckt aber im ganzen trotzdem den Löwenanteil. Mit zunehmender Dichte tritt nach den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit dann die Atomzertrümmerung, vielleicht vorwiegend des Lithiums, ein; dieselbe erweist sich als quantitativ gerade geeignet, zwar nur zu einem kleinen Betrage, zeitlich aber weitaus vorwiegend die Sternstrahlung zu bestreiten. In gewissen Fällen spielt offenbar auch die Gravitationsarbeit, quantitativ allerdings nur zu einem kleinen Bruchteil, eine maßgebende Rolle.

Die für die Sternentwicklung gegebenen Tabellen beziehen sich auf Sterne der Anfangsmassen 30 bis 40 Sonnenmassen; Anzeichen ähnlicher Entwicklungen für Sternkategorien mit kleineren Anfangsmassen liegen vor, doch reicht zu einer ähnlich vollständigen Darstellung ihrer Entwicklung das Material nicht aus.

Nimmt man an, daß die Träger der Ultrastrahlung im Weltall fortwährend neu sich bilden, abbauen und mit ihren Massen verschwinden, wie schon früher auseinandergesetzt, so gelangt man zur Annahme eines stationären Zustandes des Weltalls, in dem die Entropie also konstant bleibt; der Abbau erfolgt natürlich nach dem Prinzip einer fortwährenden Zunahme der Entropie. Unter selbstverständlich vollkommener Wahrung der Hauptsätze der Thermodynamik ist ein Ende des Geschehens im Weltall — sogenannter „Wärmetod" — nicht mehr absehbar. Die disponible Energie des Weltalls wird hiernach durch eine Art Brownscher Bewegung der Nullpunktsenergie des Lichtäthers geliefert.

Im Sternleben der behandelten Sternkategorie verschwinden etwa 99% der Sternmasse. Nur $^1/_{6000}$ davon geht in Strahlung über; daß der übrige Teil nicht ebenfalls relativistisch verschwinden kann, wird durch physikalische Betrachtungen erläutert. Übrigens ergibt sich der Massenschwund angenähert der Energielieferung proportional. Die Tabellen geben, zunächst natürlich nur für die betrachtete Sternkategorie, aber sicherlich mit allgemeiner Bedeutung, überhaupt den funktionellen Zusammenhang

zwischen je zwei der vier betrachteten Sterneigenschaften (M, U, T, ϱ); diese Zusammenhänge dürften sich nützlich auch bei der näheren Betrachtung von Sternen erweisen, deren Massen uns unbekannt sind.

Das Material über Doppelsterne wäre wohl besonders im Anfang- und Endzustand der Entwicklung weiterer Ergänzung bedürftig. Vor allem entsteht für die Physik die Aufgabe, den unrelativistischen Massenschwund experimentell nachzuweisen, ein vielleicht nicht unlösbares Problem.

Die leitenden Gesichtspunkte dieser Arbeit habe ich bereits in einem Vortrage in der Berliner Akademie der Wissenschaften dargelegt (kurz veröffentlicht im Sitzungsbericht vom 23. Juli 1931). In astronomischen Fragen und besonders in der sehr mühsamen Beschaffung des Materials bot mir Herr Dr. K. Pilowski seine hilfsbereite Unterstützung; außerdem bin ich für viele Auskünfte meinen Berliner Kollegen Prof. Kopff und Guthnick großen Dank schuldig. Sehr freundschaftlich nahm auch Herr Privatdozent Dr. Orthmann am Fortgang dieser Arbeit lebhaften Anteil.

Zibelle (Oberlausitz), September 1935.

Zur Quantenelektrodynamik[1]).

III. Eichinvariante Quantelung und Diracsche Magnetpole.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 20. September 1935.)

§ 1. Die in I gegebenen Formeln zeigen die Möglichkeit einer Erweiterung der Theorie in Gestalt der Zulassung von magnetischen Einzelpolen, deren Polstärke die von Dirac auf Grund andersartiger Überlegungen gefunden ist. § 2. Auch bei von Null verschiedenen elektromagnetischen Feldstärken existiert ein System von eichinvarianten „Bilineargrößen", dessen Vertauschungsregeln von den Feldstärken unabhängig sind.

§ 1. In I wurde gezeigt, daß die dort mit $\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$ bezeichneten Größen folgender Vertauschungsregel genügen:

$$[\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'),\overline{R}(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}''')] = \delta(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}')\,\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}''')\,e^{i\omega(\mathfrak{r},\mathfrak{r}''',\mathfrak{r}')} - \delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}''')\,\overline{R}(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}')\,e^{i\omega(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}',\mathfrak{r})}. \quad (1)$$

Dabei bedeutet $\omega(\mathfrak{r},\mathfrak{r}',\mathfrak{r}'')$ den *Fluß der magnetischen Feldstärke* durch das Dreieck mit den Ecken $\mathfrak{r},\mathfrak{r}',\mathfrak{r}''$, noch multipliziert mit $-2e/hc$; man beachte, daß e hier jetzt die *Ladung des Elektrons* ist, während in (1) mit e die Zahl 2,71... bezeichnet wurde.

Es liegt nun nahe, sich zu fragen, welche Rolle im Rahmen dieser Aufstellungen die Tatsache spielt, daß das magnetische Feld *divergenzfrei* ist. Wir können ja, wenn wir den Fluß $\omega(\mathfrak{r},\mathfrak{r}',\mathfrak{r}'')$ ausdrücklich als Integral über das *ebene* Dreieck $\mathfrak{r},\mathfrak{r}',\mathfrak{r}''$ definieren, zunächst von der Divergenzfreiheit des Magnetfeldes völlig absehen. Dann ergibt sich aber die bemerkenswerte Tatsache, daß man die Divergenzfreiheit des Magnetfeldes *beinahe*, aber *nicht ganz* aus (1) *folgern* kann. Denn wir können aus (1) folgendes herleiten: Es seien vier verschiedene Punkte im Raume gegeben, und es seien die zu den vier Flächen des daraus gebildeten Tetraeders gehörigen Flußgrößen ω bezeichnet mit $\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4$. Dann ist *auf Grund von* (1) notwendigerweise die Summe $\omega_1+\omega_2+\omega_3+\omega_4$ ein *ganzzahliges Vielfaches von* 2π. Also wird durch (1) *nicht* verlangt, daß das Magnetfeld unbedingt quellenfrei sein muß, sondern es können magnetische Einzelpole vorhanden sein, deren Ladung aber stets ein *ganzzahliges Vielfaches von*

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **95**, 202, 1935; **96**, 163, 1935. Im folgenden als I, II zitiert.

$\sigma = hc/4\pi e$ sein muß. Damit haben wir auf einem neuen Wege das bekannte, von Dirac durch ganz andersartige Überlegungen gefundene Resultat wiedererhalten.

Der *Beweis* unserer obigen Behauptung ergibt sich am bequemsten, wenn wir uns erlauben, statt der Raumpunkte $\mathfrak{r}, \mathfrak{r}', \ldots$ *diskrete* Indizes j, k, l, m einzuführen, was eine vereinfachte Schreibweise ermöglicht, ohne an der Sache etwas zu ändern. Die vier Indexwerte j, k, l, m seien *alle verschieden*. Nun benutzen wir die *Jacobische Identität*:

$$\big[[\overline{R}(j,k), \overline{R}(k,l)], \overline{R}(l,m)\big] + \big[[\overline{R}(k,l), \overline{R}(l,m)], \overline{R}(j,k)\big] + \big[[\overline{R}(l,m), \overline{R}(j,k)], \overline{R}(k,l)\big] = 0.$$

Wenden wir hierin (1) an, so ergibt sich zunächst:

$$[\overline{R}(j,l), \overline{R}(l,m)]\, e^{i\omega(j,l,k)} + [\overline{R}(k,m), \overline{R}(j,k)]\, e^{i\omega(k,m,l)} = 0;$$

und durch abermalige Anwendung von (1) wird:

$$\overline{R}(j,m)\left\{e^{i\omega(j,l,k)+i\omega(j,m,l)} - e^{i\omega(k,m,l)+i\omega(j,m,k)}\right\} = 0.$$

Damit ist unsere Behauptung bewiesen.

§ 2. Es liegt jetzt aber nahe, der Sache noch eine etwas andere Wendung zu geben. In I hatten wir das elektromagnetische Feld als *c-Zahlfeld* angenommen; und es ist nicht ohne weiteres zu übersehen, wie die das elektromagnetische Feld explizit enthaltenden Gleichungen (1) auf den Fall der vollen Quantenelektrodynamik mit gequanteltem elektromagnetischem Feld auszudehnen sind — diese Frage wurde deshalb in I ausdrücklich für die weitere Untersuchung zurückgestellt.

Sie erledigt sich aber sofort, wenn man statt der Größen $\overline{R}$ etwas andere, aber gleichfalls eichinvariante Größen zugrunde legt, die wir jetzt mit R^0 bezeichnen wollen, und die folgendermaßen definiert sind. Aus der nicht eichinvarianten gequantelten Wellenfunktion $\psi(\mathfrak{r})$ bilden wir die eichinvariante Größe

$$\overline{\psi}(\mathfrak{r}) = \psi(\mathfrak{r})\, e^{-\frac{2\pi i e}{hc}\int_{\mathfrak{r}_0}^{\mathfrak{r}} \mathfrak{A}\, d\mathfrak{s}}; \qquad (2)$$

hierin ist $\mathfrak{r}_0$ ein willkürlich, aber fest gewählter Raumpunkt, und das Integral im Exponenten soll auf der geradlinigen Strecke von $\mathfrak{r}_0$ nach $\mathfrak{r}$ ausgeführt werden. Aus diesem eichinvarianten $\overline{\psi}(\mathfrak{r})$ bilden wir dann

$$R^0(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') = \overline{\psi}^\dagger(\mathfrak{r})\, \overline{\psi}(\mathfrak{r}'). \qquad (3)$$

Die so definierten Größen $R^0(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ genügen dann ohne weiteres *denselben* Vertauschungsregeln usw., wie die nicht eichinvarianten Größen $R(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') = \psi^\dagger(\mathfrak{r})\,\psi(\mathfrak{r}')$. D. h. es ist entsprechend I:

$$R^0(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')\,R^0(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}''') \pm R^0(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}''')\,R^0(\mathfrak{r}'', \mathfrak{r}') = \delta(\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}')\,R^0(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}''') \pm \delta(\mathfrak{r}'' - \mathfrak{r}''')\,R^0(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'); \quad (4)$$

obere Vorzeichen für Fermi-, und untere für Bose-Statistik.

Da diese Relationen mit *eichinvarianten* R^0 die (in unseren soeben durchgeführten Überlegungen zunächst wieder als c-Zahlgrößen angenommenen) elektromagnetischen Feldstärken überhaupt nicht enthalten, so darf man überzeugt sein, daß sie auch im Falle der vollen Quantenelektrodynamik ungeändert in Kraft bleiben bzw. sich *relativistisch* verallgemeinern zu den für die *Paarerzeugungstheorie* charakteristischen Relationen, die wir in II aufgestellt haben.

$$\sum_{P(k,\,l,\,m)} (-1)^P (R^0_{\varkappa k} - \delta_{\varkappa k})\,R^0_{\lambda l}(R^0_{\mu m} + \delta^0_{\mu m}) = 0 \quad (5')$$

für Bose-Statistik, und

$$\sum_{P(k,\,l,\,m)} (R^0_{\varkappa k} + \delta_{\varkappa k})\,R^0_{\lambda l}(R^0_{\mu m} - \delta_{\mu m}) = 0 \quad (5'')$$

für Fermi-Statistik.

(Vorläufige Mitteilung aus dem Institut für angewandte Physik der Hamburgischen Universität.)

Das Potential eines mit Elektronen beschossenen isolierten Auffangschirmes.

Von **Heinrich Strübig** in Hamburg.

(Eingegangen am 20. September 1935.)

Es wird auf Grund der Kenntnis des Mechanismus des Elektronenrücktransportes die Aufladung eines isolierten Auffangschirmes beschrieben und experimentell bestätigt gefunden.

Läßt man in einem Elektronenstrahlrohr Elektronen auf einen Schirm z. B. einen mit einer dünnen Leuchtschicht überzogenen Metallschirm auffallen, so beobachtet man, daß im allgemeinen die Intensität der Leuchterscheinung unabhängig davon ist, ob der Schirm leitend mit der Anode verbunden oder isoliert ist. Man muß vermuten, daß der Schirm sich automatisch auf gleiches Potential mit der Anode einstellt. Die Frage nach dem Mechanismus des Rücktransportes der Elektronen von dem isolierten Schirm nach der Anode gab die Anregung zu der Arbeit.

Es wurde die Spannung der Anode gesteigert und die Spannung am Schirm mit einem statischen Voltmeter gemessen. Es ergab sich, daß die Schirmspannung nahezu gleich der Anodenspannung bleibt bis zu einem Werte, der vom Material und vom Einfallswinkel der Elektronen abhängt. Diese Werte liegen für Metalle zwischen etwa 1000 und 10000 Volt. Ferner wurde die Sekundäremission bei verschiedenen Spannungen gemessen und in Übereinstimmung mit anderen Autoren gefunden, daß sie mit der Spannung zunächst ansteigt, den einfallenden Elektronenstrom überschreitet (100%-Grenze) und bei hohen Spannungen wieder abnimmt. Es wurde festgestellt, daß die Spannung der isolierten Platte der Anodenspannung folgt, bis die 100%-Grenze wieder unterschritten ist, und daß die Spannung der Platte dann konstant bleibt.

Eine ausführliche Darstellung der Meßergebnisse an verschiedenen Materialien in Verbindung mit Messungen über Sekundärelektronen erfolgt in einer demnächst erscheinenden Arbeit.

Hamburg, Institut für angewandte Physik, September 1935.

Temperaturverteilung und Elektronendichte in frei brennenden Lichtbögen.

Von **Hans Hörmann** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1935.)

Zuerst werden die Längsfeldstärken in frei brennenden Lichtbögen neu und wesentlich abweichend von bekannten Werten bestimmt. Auf Grund von Bestimmungen der Strahlungsdichte im Bogen nach einem neuen Verfahren wurde die Temperaturverteilung quer zur Achse des Lichtbogens berechnet. Aus ihrem Verlauf werden Schlüsse auf die Elektronendichte gezogen. Es werden ferner von anderer Seite angegebene Werte der Ionisierungsspannung des Bogengases und der Temperatur in der Bogenachse kontrolliert.

Eine genaue Untersuchung frei brennender Lichtbögen in Gasen von höherem Druck, z. B. Atmosphärendruck, ist schon durch die Tatsache gerechtfertigt, daß ihre Strahlung der reinen Temperaturstrahlung näher kommt, als die irgendeiner anderen Lichtquelle. Witte[1]) konnte zeigen, daß sie zu wenigstens 98% durch die Gastemperatur bedingt ist. Die Frage, ob die Ionisation im Lichtbogen allein durch die Gastemperatur bestimmt ist, wurde schon oft gestellt[2]), konnte jedoch nie überzeugend beantwortet werden. Erst die Sahasche Theorie der Temperaturionisation gestattete es, den Ionisationsgrad in Verbindung mit Gastemperatur und Ionisierungsarbeit des Gases zu bringen. Später ergaben derartige Berechnungen mit den als richtig geltenden Temperaturen Ionisationsgrade, die gegen thermische Ionisation sprachen[3]).

Für die Entscheidung dieser Frage und die Kenntnis der frei brennenden Lichtbögen überhaupt sind neuere Messungen der Gastemperaturen von besonderer Bedeutung geworden. Ornstein[4]) sowie v. Engel und Steenbeck[5]) haben solche Bestimmungen durchgeführt und fanden der erstere Temperaturen von 6000 bis 7000° K für den Gleichstromkohlebogen, die letzteren von etwa 5000° K für einen Gleichstrombogen in Luft oder Stickstoff. Die Differenz dieser Werte ist noch nicht ganz aufgeklärt, jedenfalls liegen sie erheblich über den bisher angenommenen Temperaturen von 2000 bis 3000° K[6]). Da der Ionisationsgrad exponentiell mit der Tem-

[1]) H. Witte, ZS. f. Phys. **88**, 415, 1934. — [2]) J. J. Thomsen, Elektrizitätsdurchgang durch Gase. Leipzig 1906. — [3]) K. T. Compton, Phys. Rev. **21**, 286, 1923. — [4]) L. S. Ornstein, Proc. Amsterdam **33**, 44, 1930; **34**, 33, 498, 764, 1931. — [5]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **10**, 156, 1931; **12**, 87, 1933. — [6]) W. Mathiessen, Untersuchungen über den elektrischen Lichtbogen. Leipzig 1921.

peratur zunimmt, erschien es nun möglich, daß die Leitfähigkeit des Bogengases wesentlich oder ausschließlich durch die Gastemperatur bestimmt sei, und nicht, wie bei der Glimmentladung, durch den Elektrizitätsdurchgang unmittelbar hervorgerufen wird. Auch nach den Ergebnissen von Witte sollte die Ionisation nur durch die Temperatur bestimmt sein, unabhängig von irgendwelchen Annahmen über deren Höhe, da die Ionisation ja durch die gleichen Stoßvorgänge bewirkt wird wie die Anregung.

Ob die im Bogen gemessenen Temperaturen zur Ionisation ausreichen, läßt sich zeigen, wenn man mit der aus der Sahaschen Ionisationsgleichung[1])

$$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{h^3} \cdot (2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{1}$$

ermittelten Elektronendichte $n_e = x \cdot N_T$, wo x den Ionisationsgrad und N_T die Zahl der bei der Temperatur T vorhandenen Teilchen im cm³ bedeutet, die Stromdichte j aus

$$j = n \cdot e_0 (b_+ + b_-) \cdot \mathfrak{E} = n_e \cdot e_0 \cdot b_- \cdot \mathfrak{E} \tag{2}$$

berechnet und mit gemessenen Werten vergleicht. In (1) bzw. (2) bedeuten: ε die Ionisierungsspannung, h und k die Plancksche und Boltzmannsche Konstante, e_0 die Elementarladung, $\mathfrak{E}$ die Feldstärke, p den Druck, b_+ und b_- die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ladungsträger. Die Beweglichkeit der positiven Ionen ist wegen ihrer weit größeren Masse gegen die der Elektronen, die als negative Ladungsträger allein in Frage kommen, zu vernachlässigen. Derartige Bestimmungen sind sowohl von v. Engel und Steenbeck (l. c.) als auch von Ornstein und Mitarbeitern (l. c.) durchgeführt. Von den in (2) vorkommenden Größen läßt sich die Feldstärke messen, die Elektronenbeweglichkeit ist zu $b_- = \frac{e_0 \cdot \lambda_e}{m \cdot \bar{v}}$ anzunehmen, wo $\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ die mittlere thermische Geschwindigkeit bedeutet, also $b_- = \frac{\sqrt{\pi} \cdot e_0 \cdot \lambda_e}{2\sqrt{2mkT}}$. Damit geht (2) über in

$$j = \frac{J}{r^2 \pi} = \frac{\sqrt{\pi} \cdot n_e e_0^2 \cdot \lambda_e \cdot \mathfrak{E}}{2\sqrt{2mkT}}. \tag{3}$$

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ_e ist nur angenähert festzulegen. Setzt man in $\lambda_e = 4\sqrt{2} \cdot \lambda_{gas}$ für $\lambda_{gas} = 6 \cdot 10^{-6}$ oder $17 \cdot 10^{-6}$ cm bei 760 mm Druck und 273° K ein, so erhält man für die Beweglichkeit

[1]) M. N. Saha, ZS. f. Phys. **6**, 40, 1921.

$b_- = 5{,}4 \cdot 10^3$ oder $16 \cdot 10^3 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$. Diese Werte sind mit den von Wahlin[1]) bei verschiedenen Gasen für Feldstärken von weniger als 5 Volt/cm gemessenen Beweglichkeiten von 5 bis $17 \cdot 10^3 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ in guter Übereinstimmung. Berücksichtigt man die Vergrößerung der Wirkungsquerschnitte der Moleküle durch Anregung höherer Elektronenzustände und von Schwingungsquanten, so daß λ_e abnehmen würde, dann sind die Werte für b_- nur als untere Grenze zu betrachten. Eine weitere Verminderung erfährt λ_e und damit b_- durch die Felder benachbarter Ionen, deren Wirkung nach Gabor[2]) statistisch erfaßt werden kann und wie eine Vermehrung der Stoßzahl wirkt. Es muß daher, wenn in (3) für λ_e die gaskinetische freie Weglänge eingesetzt wird, die hieraus errechnete Stromdichte wenigstens ebenso groß wie der gemessene Wert sein, falls n_e richtig bestimmt war.

Die bisher aus (3) ermittelten Stromdichten und Ionisationsgrade weichen nicht unerheblich voneinander ab. v. Engel und Steenbeck (l. c.) erhalten für die Elektronendichte einen Wert von $n_e = 4 \cdot 10^{13}$, d. h. einen Ionisationsgrad $x = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$, wenn sie für T aus ihren Messungen 4700^0 K und für ε beim Luftbogen die Ionisierungsspannung von NO mit 9,3 Volt einsetzen. Diesen Werten entspricht nach (3) eine Stromdichte von 10 Amp./cm^2, die mit der Stromdichte übereinstimmt, die sie mittels der von v. Engel[3]) photographisch bestimmten Bogendurchmesser berechnen. Ornstein und Mitarbeiter[4]) nehmen eine Ionisierungsspannung von 14,3 Volt an und bekommen mit $T = 6000^0$ K für $x = 1{,}42 \cdot 10^{-4}$. Daraus errechnet sich eine Stromdichte von 75 Amp./cm^2, die mit der von ihnen aus visueller Beobachtung eines Bogenbildes berechneten übereinstimmt. Im Gegensatz hierzu stehen die Angaben von Mannkopff[5]) mit Ionisationsgraden von 10^{-3} bis 10^{-2}, die aus dem Ionisationsgrad von Zusätzen zum Bogengas, wie aus Beobachtungen der Ionenwanderung abgeleitet sind.

Der Grund für diese Unterschiede der nach den verschiedenen Verfahren bestimmten Ionisationsgrade ist nicht etwa in einem ungenauen Temperaturwert zu suchen, zumal in (3) nur $1/\sqrt{T}$ als Faktor eingeht. Es besteht eher die Möglichkeit, die Unterschiede auf eine noch nicht hin-

---

[1]) H. B. Wahlin, Phys. Rev. **23**, 169, 1924; **27**, 558, 1926. — [2]) D. Gabor, ZS. f. techn. Phys. **13**, 560, 1932; Phys. ZS. **34**, 38, 1933. — [3]) A. v. Engel, ZS. f. techn. Phys. **10**, 505, 1929. — [4]) L. S. Ornstein, H. Brinkman u. A. Beunes, ZS. f. Phys. **77**, 72, 1932. — [5]) R. Mannkopff, ebenda **86**, 161, 1933 (R. Mannkopff I).

reichend genaue Bestimmung des Bogenradius zurückzuführen, der ja in Gleichung (3) quadratisch eingeht und bisher nur durch Beobachtung oder durch nicht photometrisch ausgemessene photographische Aufnahmen ermittelt wurde[1]). Im ersten Falle bleibt die Festlegung des Säulendurchmessers willkürlich, weil die Begrenzung des Gassäule nicht scharf ist. Bei photographischen Aufnahmen ist zu berücksichtigen, daß die Grenze der photographischen Wirkung nicht unbedingt der Grenze der leitenden Zone entsprechen muß. So wird beim Kohlebogen leicht eine scharfe Bogengrenze durch die Begrenzung der Zone vorgetäuscht, innerhalb deren das CN-Molekül bestehen kann.

Gelingt es trotz dieser Schwierigkeit, zuverlässige Werte für den leitenden Querschnitt zu ermitteln, so kann die Elektronendichte n_e aus der Formel (3) viel genauer bestimmt werden, als aus der Sahaschen Gleichung, da die Temperatur in (3) nicht im Exponenten, sondern in der Form $1/\sqrt{T}$ eingeht und die übrigen Größen hinreichend bekannt sind.

Zur Bestimmung der leitenden Querschnitte und der Stromverteilung wird im zweiten Teil der Arbeit die Strahlungsdichte bestimmter Spektrallinien quer zur Bogenachse gemessen. Aus dem Strahlungsverlauf wird dann entweder ein Höchstwert für r entnommen, was nach (3) zu einem Mindestwert für j und n_e führt, oder es wird genauer durch Anwendung einer Abelschen Integralgleichung die Strahlungsdichte als Funktion des Radius r und hieraus die Temperaturverteilung ermittelt. Dabei wird das Ergebnis der Witteschen Arbeit zugrunde gelegt, daß die Strahlung des Bogengases bei Atmosphärendruck nur durch die Gastemperatur bedingt ist, also die Anregungszustände der Gasatome nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip besetzt sind. Man ist dann auch in der Lage, aus der Temperaturverteilung den Ionisationsgrad und damit auch die Stromdichte für jeden Abstand r von der Achse des Bogens zu bestimmen. In diesem Falle ermöglicht die Gleichsetzung der über den Querschnitt summierten Stromdichte $2\pi \int_0^{r_0} j\,(r)\,\mathrm{d}r$ mit der gemessenen Stromstärke J eine Kontrolle der in die Rechnung eingehenden Größen der Ionisierungsspannung und der Gastemperatur in der Achse des Bogens.

Außer der Stromdichte bedarf auch die Feldstärke einer neuen Bestimmung. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die meist verwendeten Konstanten der Ayrtonschen Gleichung, die auch Ornstein seinen Rechnungen zugrunde legt, offenbar nicht richtig sind, vielleicht weil die Messungen

[1]) A. v. Engel, l. c.

nicht bis zu hinreichend großen Bogenlängen ausgedehnt wurden. Die unten durchgeführten Messungen ergaben, daß die Konstante b der Ayrtonschen Gleichung[1]) um den Faktor 2,1 zu groß ist. Im ersten Teil der Arbeit wurden die Längsfeldstärken in der positiven Säule durch Aufnahme der Charakteristiken $e_b = f(l)_{J=\text{const}}$ für verschiedene Bogenarten in der folgenden Anordnung neu bestimmt (Fig. 1).

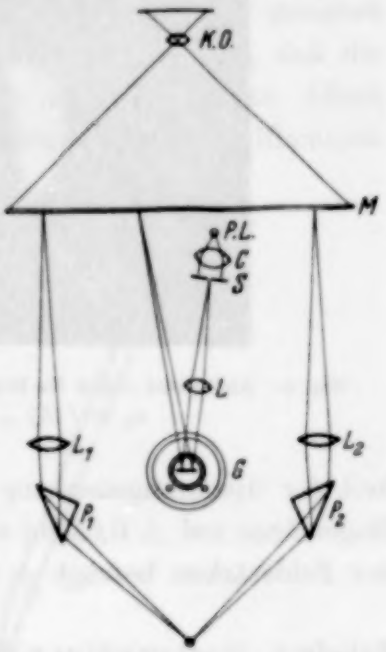


Fig. 1. Optische Anordnung zur Bestimmung der Charakteristiken $e_b = f(l)_{J=\text{const}}$. Die Galvanometerbeleuchtung bestand aus der Projektionslampe *P.L.*, dem Kondensor *C*, dem Spalt *S* und der Linse *L*.

Der zu untersuchende Lichtbogen (L. B.) wird mit Hilfe von zwei totalreflektierenden Prismen P_1, P_2 und von zwei Linsen L_1, L_2 in zwei zueinander senkrechten Richtungen vergrößert auf eine Mattscheibe abgebildet. Auf diese Weise kann jede Ausbiegung der Bogensäule aus der Verbindungslinie beider Elektroden festgestellt werden. Die Mattscheibe trägt ferner eine Skale, auf der der Lichtzeiger eines Galvanometers G spielt. Um die jeweils zusammengehörigen Werte von Bogenlänge und -spannung zu fixieren, wurde die Mattscheibe mit einer Kleinkamera (K. O.) photographiert. Benutzt wurde Zeiss-Ikon-Film bei Belichtungszeiten von $^1/_{25}$ sec. Der elektrische Aufbau war so gewählt, daß der über eine Drossel, einen Widerstand und ein Amperemeter am Netz von 220 Volt liegende Lichtbogen durch einen Hochohmwiderstand von 0,12 Megohm überbrückt war. Über zusätzliche 50 bzw. 150 Ohm führte ein Abzweig zum Galvanometer von 0,2 sec Schwingungsdauer. Ein veränderlicher Hochohmwiderstand gestattet die Einstellung des aperiodischen Grenzfalles.

Vor jeder Aufnahme einer Charakteristik wird das Galvanometer mit Hilfe bekannter Spannungen geeicht. Nach Zündung des Bogens stellt man bei verschiedenen Bogenlängen auf die gewünschte Stromstärke von 5 bzw. 10 Amp. ein und macht für jede Bogenlänge eine Aufnahme. Die Fig. 2 zeigt eine solche Aufnahme eines Na-Bogens von 10 Amp. Ausgemessen wurden die Filme mit einem Meßmikroskop. So war es möglich, wie schon erwähnt, Bogenlänge und -spannung gleichzeitig zu messen. In Tabelle 1

[1]) M. Knoll, F. Ollendorff u. R. Rompe, Gasentladungstabellen S. 132.

sind die untersuchten Bogenarten mit den aus den Charakteristiken (siehe z. B. Fig. 3, 4, 5) ermittelten Feldstärken zusammengestellt. Die Genauig-

Fig. 2. Aufnahme eines Na-Bogens von 10 Amp. zur Bestimmung der Charakteristik $e_b = f(l)_J = \text{const}$ in der Anordnung der Fig. 1.

keit der Spannungsmessung wurde zu $\pm$ 0,5 Volt bestimmt, während die Bogenlänge auf $\pm$ 0,05 cm anzugeben ist. Die Unsicherheit in der Angabe der Feldstärken beträgt $\pm$ 1,0 Volt.

Tabelle 1. Bogenradius r, Stromdichte j, Feldstärke $\mathfrak{E}$, mittlere Elektronendichte n_e und mittlerer Ionisationsgrad x für verschiedene Bogenarten.

Bogenart	J in Amp.	r in cm	j in Amp./cm²	$\mathfrak{E}$ in Volt/cm	$n_e \cdot 10^{-15}$	$x \cdot 10^3$
1. Kohlebogen (ungereinigte Homogenkohlen) . . .	10,0	0,16	124,8	15,0	2,11	1,70
2. Kohlebogen (gereinigte Homogenkohlen) . . .	10,0	0,16	124,8	15,0	2,11	1,70
3. Stabilisierter Bogen (gereinigte Homogenkohlen)	12,0	0,19	106,0	15,0	1,78	1,44
4. Kohlebogen in N_2 . . .	10,0	0,16	124,8	18,0	1,74	1,41
5. Cu-Bogen	6,0	0,11	158,0	18,0	2,02	1,38
6. Na-Bogen	10,0	0,15	142,4	9,0	2,04	1,39
7. K-Bogen	10,0	0,17	110,0	7,0	3,62	2,48

Verwendet wurden für die Bögen mit ungereinigten Homogenkohlen Siemens-E-Kohlen von 5 mm Durchmesser. Die Messungen an Bögen mit besonders reinen Kohlen wurden durchgeführt mit extrem reinen Spektralkohlen, wie sie von der Firma Gebr. Rustrat in Göttingen zu beziehen sind. Die gewöhnlichen Spektralkohlen enthalten eine große Anzahl von Verunreinigungen, wie das Prüfspektrum der Fig. 6 erkennen läßt. Bei den extrem reinen Elektroden sind nur noch Spuren einiger weniger schwer-

flüchtiger Stoffe wie Mg, B und Ca spektroskopisch nachzuweisen. Zur Herstellung der Bögen mit hoher Konzentration an Alkali wurde die Kathode mit einer Bohrung von 2 mm Durchmesser und etwa 35 mm Tiefe versehen, die zur Aufnahme von Na- bzw. K-Fluorid dient.. Diese Substanzen haben sich im Laufe der Untersuchungen als besonders geeignet zur Erzeugung von Alkalidampf erwiesen. Als Kriterium dafür, daß die Leitfähigkeit des Bogengases wesentlich durch das verdampfte Alkali bedingt ist, wurde das Verschwinden der Lenardschen Hohlflammen

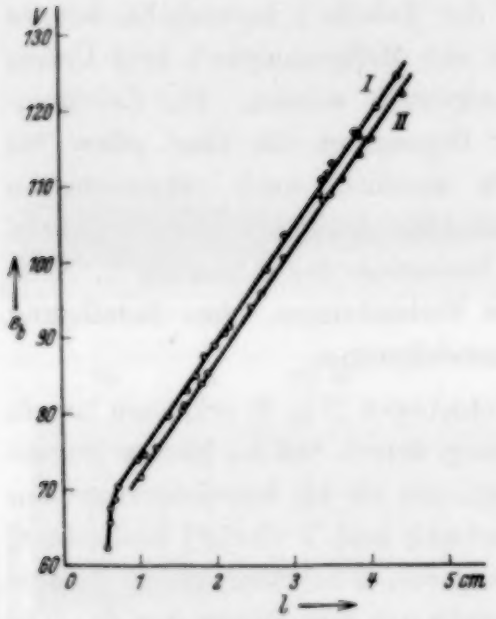


Fig. 3. Charakteristiken $e_b = f(l)_J = \text{const}$ für I. Kohlebogen von 10 Amp. zwischen gereinigten Homogenkohlen, für II. Kohlebogen von 10 Amp. zwischen ungereinigten Homogenkohlen.

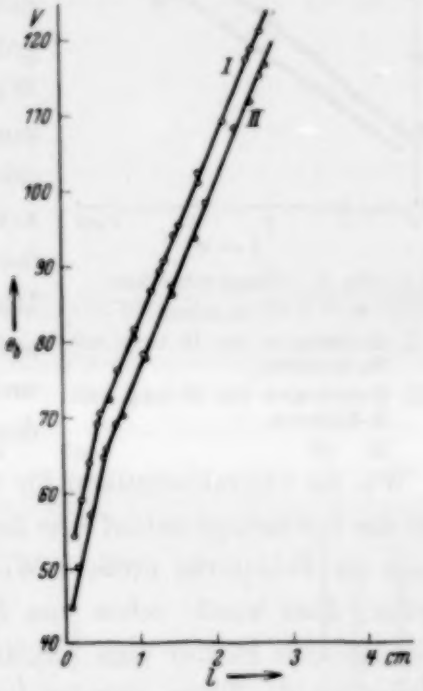


Fig. 4. Charakteristiken $e_b = f(l)_J = \text{const}$ für I. Kohlebogen von 5 Amp. zwischen gereinigten Homogenkohlen, für II. Kohlebogen von 5 Amp. zwischen ungereinigten Homogenkohlen.

benutzt[1]). An ihre Stelle tritt ein hell leuchtender Kern, der das Spektrum des betreffenden Zusatzes aussendet. In diesem Falle war die Feldstärke reproduzierbar und für jedes Alkalimetall eine andere. Zur Erzeugung stabilisierter Bögen diente eine ähnliche Anordnung wie bei v. Engel und Steenbeck (l. c.)

Ornstein, Brinkman und Beunes[2]) berechnen auf Grund der von ihnen gemessenen Temperatur und der bekannten Ionisierungsspannung

[1]) R. Mannkopff, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 16, 1933 (R. Mannkopff II). — [2]) L. S. Ornstein, H. Brinkman u. A. Beunes, ZS. f. Phys. **77**, 72, 1932.

der Bogengasbestandteile einen Wert für den Ionisationsgrad. Um Übereinstimmung mit der beobachteten Stromdichte zu bekommen, nehmen sie an, daß eine große Anzahl der an der Stromleitung beteiligten Elektronen von den Verunreinigungen niederer Ionisierungsspannung herrührt. Ist diese Annahme begründet, so müßte bei Atmosphärendruck für einen Bogen zwischen ungereinigten und einen solchen zwischen gereinigten Elektroden die Feldstärke wesentlich verschieden sein, derart, daß bei gereinigten Kohlen die Feldstärke größer ausfallen muß als bei ungereinigten. Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, konnte innerhalb der Meßgenauigkeit kein Unterschied festgestellt werden. Die Leitfähigkeit des Bogengases ist also schon bei den noch ziemlich stark verunreinigten Homogenkohlen lediglich zurückzuführen auf die Ionisation der Elemente C, N, O und ihrer Verbindungen, ohne Beteiligung der Verunreinigungen.

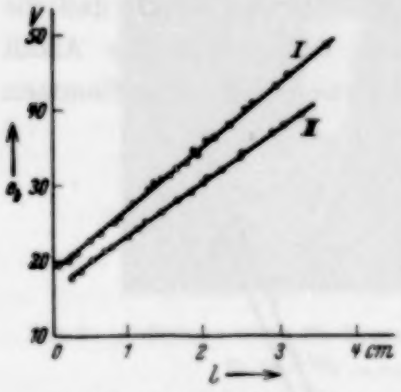


Fig. 5. Charakteristiken $e_b = f(l)_J = \text{const}$ für
I. Kohlebogen von 10 Amp. mit Na-Kathode,
II. Kohlebogen von 10 Amp. mit K-Kathode.

Wie die Charakteristiken für den Kohlebogen (Fig. 3) erkennen lassen, zeigt der Spannungsverlauf eine Zweiteilung, derart, daß bei kleinen Bogenlängen die Feldstärke größere Werte annimmt als bei hinreichend großen Werten. Dies wurde schon von Hagenbach und Wehrli[1]) beobachtet, ohne daß sich hierfür eine Erklärung angeben ließ. Nun ist bei Bogenentladungen der Raum vor der Anode erfüllt mit dem Dampf des Anodenmaterials. Wie aus dem starken Auftreten der C-Linie 2478, der C N-Banden und anderen Beobachtungen folgt, enthält im vorliegenden Falle diese Schicht, in die bei kleinen Bogenlängen die Kathode hineinragt, große Mengen Kohlenstoff mit seiner hohen Ionisierungsspannung. In dieser Zone ist die Leitfähigkeit stark herabgesetzt und damit die Feldstärke erhöht. Bei stetiger Vergrößerung der Bogenlänge wird der Anteil der Anodendampfschicht an der Gesamtspannung immer kleiner und kleiner, und außerhalb dieser Dampfschicht scheint die Ionisation wegen der kleineren Ionisierungsspannung der Bogengasbestandteile größer zu sein, d. h. die Feldstärke nimmt kleinere Werte an. Die Richtigkeit dieser Erklärung läßt sich durch Vergleich mit solchen Bögen prüfen, bei denen die leitfähigkeitserniedrigende Schicht vor der Anode unterdrückt wird. Die Bogenspannung muß dann

[1]) A. Hagenbach u. M. Wehrli, ZS. f. Phys. **26**, 23, 1924.

eindeutig proportional der Bogenlänge sein. Die Kurven der Alkalibögen (Fig. 5), bei denen das Dampfbüschel vor der Anode fehlte, zeigen tatsäch-

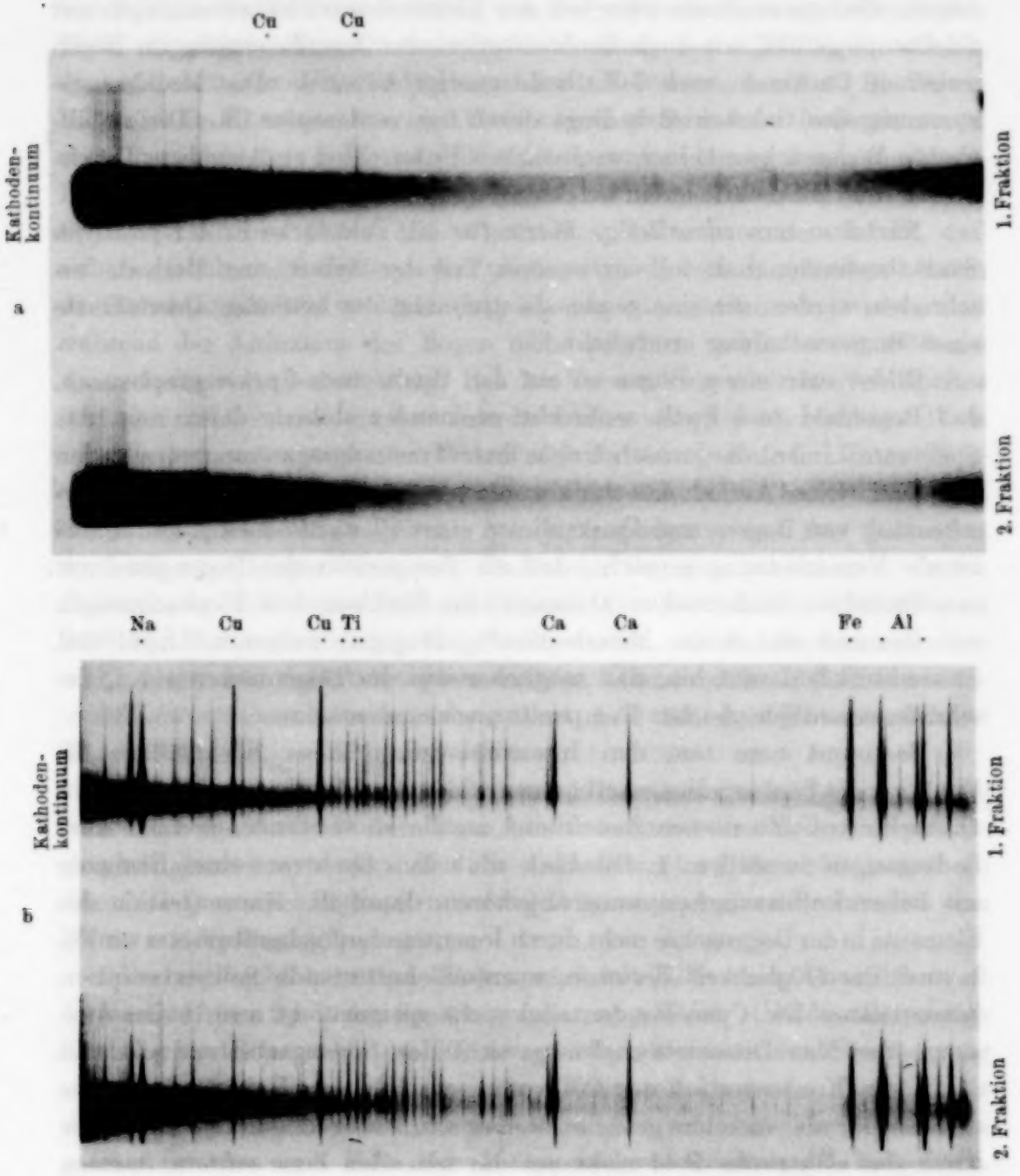


Fig. 6. Prüfspektrum (Ausschnittsvergrößerung) von a) extrem reinen, b) ungereinigten Spektralkohlen. Aufgenommen nach der Methode von R. Mannkopff und Cl. Peters, ZS. f. Phys. 70, 444, 1931.

lich einen solchen Verlauf. Messungen der Bogenspannung durch frühere Autoren können für die Entscheidung dieser Frage nicht herangezogen

werden, da nicht festzustellen ist, ob das Auftreten von Hohlflammen vermieden wurde. Der Cu-Bogen zeigt das gleiche Verhalten wie die Alkalibögen. Der ganze Raum zwischen den Elektroden ist im wesentlichen mit Cu-Dampf gefüllt, wie auch Beobachtungen der Ionenbewegung im Bogen zwischen Cu-Anode und C-Kathode gezeigt haben[1]). Die Ionisierungsspannung des Gases wird bedingt durch das verdampfte Cu. Die stabilisierten Bögen zeigen keinen wesentlichen Unterschied an Aussehen, Durchmesser und Feldstärke von frei brennenden.

Nachdem nun zuverlässige Werte für die Feldstärke in der positiven Säule bestimmt sind, soll im zweiten Teil der Arbeit eine Methode beschrieben werden, die eine genaue Bestimmung der leitenden Querschnitte einer Bogenentladung ermöglicht.

Bildet man einen Bogen so auf den Spalt eines Spektrographen ab, daß Bogenbild und Spalt senkrecht zueinander stehen, dann zeigt das Spektrum Linien, die je nach Größe ihrer Anregungsspannung verschieden lang sind. Diese Aufnahmetechnik wurde bereits von Lockyer[2]) zur Unterscheidung von Bogen- und Funkenlinien eines Elements verwendet. Dabei ist die Voraussetzung gemacht, daß die Temperatur des Bogengases mit zunehmendem Säulenradius abnimmt, im Einklang mit Beobachtungen von Lenard und seinen Mitarbeitern[3]). Dagegen weisen v. Engel und Steenbeck[4]) darauf hin, daß möglicherweise im Bogeninnern ein Querschnitt wesentlich gleicher Temperatur vorhanden sei.

Bestimmt man nun den Intensitätsverlauf einer Spektrallinie als Funktion des Säulenradius, so gibt dies ein Mittel zur Festlegung des leitenden Querschnittes. Zu diesem Zweck sind an die zu verwendende Linie zwei Bedingungen zu stellen: 1. Die Linie muß dem Spektrum eines Elements mit hoher Ionisierungsspannung angehören, damit die Konzentration des Elements in der Bogenachse nicht durch Ionenwanderung herabgesetzt wird[1]). 2. muß die Möglichkeit bestehen, eventuell auftretende Selbstabsorption festzustellen. Die Cyan-Banden sind nicht geeignet, da noch keine Aussagen über das Dissoziationsgleichgewicht der Bogengasbestandteile und damit die Konzentration des CN vorliegen. Für den Kohlebogen erwies sich das Bor als besonders geeignet, weil es sehr wenig ionisiert ist und daher durch das elektrische Feld nicht aus der leitenden Zone entfernt werden kann[1]). Da selbst gereinigte Spektralkohlen immer noch genügend Bor als

---

[1]) R. Mannkopff II. — [2]) Lockyer, Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik III, 2, S. 1390. — [3]) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **11**, 636, 1903; J. Kramsztyk, ebenda **48**, 375, 1915; M. La Rosa, ebenda **34**, 222, 1911. — [4]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen II, S. 141.

Verunreinigung enthalten, erübrigt sich das Einbringen eines Borpräparats in die Kathode des Bogens. Beim Cu-Bogen wurde eine 7,5%ige Mischung von B_2O_3 in MgO in eine Bohrung von 2 mm Durchmesser und etwa 2 mm Tiefe eingeführt. Zur Querschnittsbestimmung der Alkalibögen wurden die ersten bzw. zweiten Glieder der scharfen Nebenserie benutzt. Bei diesen Bögen ist die Konzentration an Alkaliionen so groß, daß der Ionisationsgrad stark heraufgesetzt wird und daher die Ionenwanderung keine merkliche Rolle mehr spielt[1]). Sämtliche Spektralaufnahmen wurden mit einem Spalt von 0,5 bis 1,0 mm Breite gemacht. Dadurch wurde erreicht, daß sich die einzelnen Linien bequemer photometrieren lassen, außerdem können die Belichtungszeiten so klein ($^1/_{10}$ bis $^1/_{25}$ sec) genommen werden, daß während der Aufnahme der Bogen nicht wandern und so einen größeren Querschnitt vortäuschen kann. Bei der Verwendung eines breiten Spaltes läßt sich nicht vermeiden, daß sich die Linien teilweise überdecken. Doch ist dies von untergeordneter Bedeutung, da es nur auf den Intensitätsverlauf und nicht auf die Absolutintensitäten ankommt. Außerdem haben die Linien praktisch die gleiche Anregungsspannung und ihre Intensität wird daher in gleicher Weise vom Radius der Bogensäule abhängen. Durch Bestimmung des Intensitätsverhältnisses des Bordubletts 2497,53 und 2498,48 Å kann gleichzeitig festgestellt werden, ob die Borkonzentration so groß ist, daß Selbstabsorption eintritt. Dann müßte das Intensitätsverhältnis von dem theoretischen Wert 1 : 2 für das Resonanzdublett $^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2}$, $^2S_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ abweichen.

Da die zur Querschnittsbestimmung herangezogenen Linien in verschiedenen Spektralbereichen liegen, mußte mit zwei verschiedenen Spektrographen gearbeitet werden. Für die Aufnahmen im Ultraviolett stand ein Steinheil-Quarzspektrograph mit zwei Prismen und einer Brennweite von 80 cm zur Verfügung[2]).

Der senkrecht brennende Bogen wird mit Hilfe einer Quarzlinse verkleinert auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Um die notwendige Drehung der Bogenachse um 90° zu erreichen, wurde in den Strahlengang ein totalreflektierendes Quarzprisma, dessen reflektierende Fläche unter 45° zur Horizontalen stand, eingeschaltet. Die erforderlichen Intensitätsmarken wurden mit Hilfe der Hansenschen Anordnung[3]) hergestellt. Die kleinste Stufe der Blende wurde gleich 1 gesetzt und lieferten die übrigen fünf Stufen die Intensitäten 2,46, 4,22, 7,90, 14,12 und 22,75 mit einer

[1]) R. Mannkopff II. — [2]) Dem 2. Phys. Institut, insbesondere Herrn Prof. Cario, möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Spektrographen herzlich danken. — [3]) G. Hansen, ZS. f. Phys. **29**, 356, 1924.

Genauigkeit von im Mittel 1,5%. Als Beleuchtungsquelle diente eine Quecksilberlampe, die mit 3 Amp. betrieben wurde.

Die Aufnahmen der Alkalibögen im sichtbaren Gebiet von 4000 bis 5900 Å wurden mit einem Leichtflintglas-Spektrographen Mannkopff-scher Bauart[1]) gemacht. Die Bilddrehung um 90° geschah hier derart,

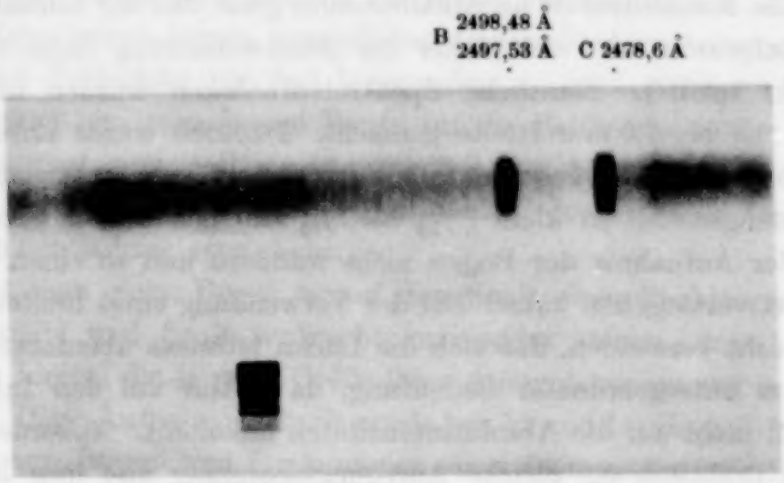


Fig. 7. Aufnahme eines Kohlebogens von 10 Amp., Bogenachse senkrecht zum Spalt des Spektrographen.

daß der Bogen über einen Prismensatz verkleinert auf den Spalt abgebildet wurde. Die Schwärzungsmarken wurden mit einem rotierenden Sektor, dessen Stufen in der Reihenfolge 1, 1,73, 3,49, 5,95, 10,87, 19,63, 35,0 und 65,15 mit einem Fehler von 2% abgestuft waren. Als Beleuchtungsquelle diente ebenfalls eine Quecksilberlampe. Wie die Erfahrung bei spektralanalytischen Arbeiten gezeigt hat, heben sich Intermittenz- und Schwarzschild-Effekt bei der gewählten Drehzahl und Beleuchtungsstärke auf.

Verwendet wurde im Ultraviolett Schleussner-Techno-Film und für das sichtbare Gebiet Agfa-Superpan-Feinkorn-Film. Entwickelt wurde 2 Minuten in Glycin 1 : 4 bei Zimmertemperatur. Photometriert wurden die Aufnahmen mit einem Registrierphotometer Mollscher Bauart, daß von Bauer durch Einbau einer Selensperrschichtzelle verbessert worden war. In den Fig. 7 und 8 sind zwei nach der beschriebenen Methode hergestellte Aufnahmen wiedergegeben.

Aus der gemessenen Intensitätsverteilung läßt sich zunächst eine obere Grenze für den stromführenden Querschnitt ableiten. Und zwar sei als Radius r der Bogensäule derjenige Abstand von der Achse der Gassäule

[1]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **72**, 569, 1931.

gewählt, bis zu dem die Strahlungsintensität von Spektrallinien von mehr als 5 Volt Anregungsspannung auf weniger als 3% vom Maximalwert gesunken war. Da die Ionisation nach der Sahaschen Gleichung (1) schneller mit der Temperatur abfallen muß als die Strahlung, muß die Ionisation in diesem Abstand noch weniger als 3% von der in der Achse betragen.

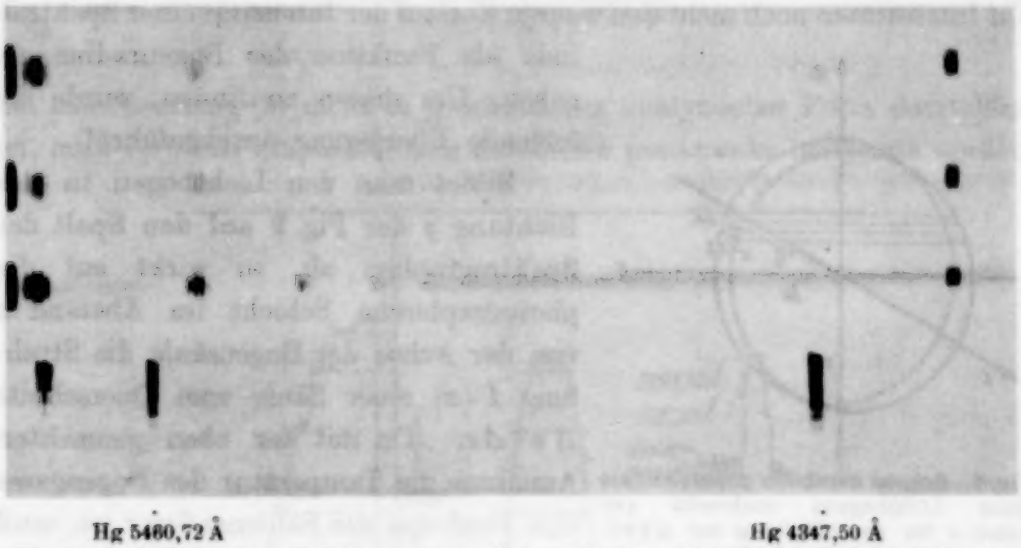


Fig. 8. Aufnahme eines Kohlebogens von 10 Amp. in der gleichen Anordnung wie Fig. 7.

Man bekommt so einen Mittelwert für die Stromdichte $j = \frac{J}{r^2 \pi}$. In der Tabelle 1 sind für verschiedene Bögen die Radien und die hieraus resultierenden Stromdichten angegeben.

Damit ist man nun in der Lage, für die untersuchten Bögen aus den gemessenen Feldstärken (Tabelle 1) und dem Höchstwert des Bogenradius aus (3) eine untere Grenze der Elektronendichte und des Ionisationsgrades zu berechnen. Für die Temperatur, die ja in (3) in der Form $1/\sqrt{T}$ eingeht, wurden die von Ornstein gemessenen Werte eingesetzt. Wie aus Überlegungen[1]) und vor allem durch die Versuche von Witte (l. c.) sichergestellt scheint, ist die Temperatur des Elektronengases von der des Bogengases nicht wesentlich verschieden, so daß man ohne Bedenken die Temperatur des Gases, die nach den vorliegenden Messungen etwa 6000 bis 7000° K beträgt, in die Gleichung (3) einsetzen kann. Die berechneten Elektronendichten bzw. Ionisationsgrade sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Man erhält durch die Annahme einer mittleren Stromdichte für die Teile nahe

[1]) R. Mannkopff I.

der Achse zu kleine Stromdichten und damit zu kleine Ionsiationsgrade. Trotzdem übersteigen sie sowohl die Werte von Ornstein, wie auch die von v. Engel und Steenbeck, da die Bogenradien selbst unter der vorsichtigen Annahme der vorhergehenden Überlegung wesentlich kleiner ausfallen. Um den tatsächlichen Ionisationsgrad in der Bogenachse zu erhalten, muß man versuchen, die Verteilung der Stromdichte über den Querschnitt zu ermitteln, da die Photogramme auch nach Umrechnung auf Intensitäten noch nicht den wahren Verlauf der Intensität einer Spektrallinie als Funktion des Bogenradius ergeben. Um diesen zu finden, wurde die folgende Überlegung durchgeführt[1]).

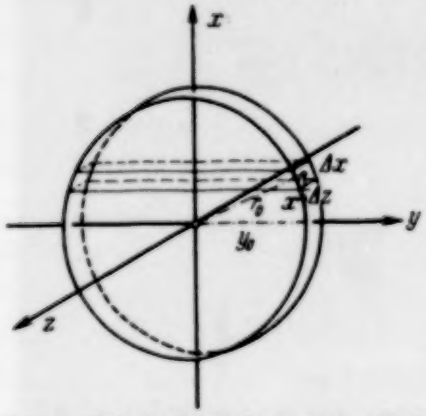


Fig. 9. Schnitt durch die positive Säule eines Lichtbogens senkrecht zur Achse z für die Ableitung der Abelschen Integralgleichung.

Bildet man den Lichtbogen in der Richtung y der Fig. 9 auf den Spalt des Spektrographen ab, so wirkt auf die photographische Schicht im Abstand x von der Achse der Bogensäule die Strahlung $I(x)$ einer Säule vom Querschnitt $\Delta x \cdot \Delta z$. Da mit der oben gemachten Annahme die Temperatur des Bogengases eine Funktion des Säulenradius r ist, muß auch die Strahlung pro Volumeneinheit oder die Strahlungsdichte eine Funktion $i(r)$ des Radius sein. Es wird also $I(x)$ darzustellen sein als Summe der Strahlung der einzelnen Volumenelemente der Säule vom Querschnitt $\Delta x \cdot \Delta z$. Man kann also schreiben:

$$I(x) = \sum_{-y_0}^{+y_0} i(r) \cdot \Delta y \cdot \tag{4}$$

Vollzieht man den Grenzübergang für unendlich kleine Volumelemente, so ergibt sich für die an der Stelle x wirksame Strahlung der Ausdruck:

$$I(x) = 2 \int_0^{y_0} i(r)\, \mathrm{d}\, y.$$

Führt man in dieser Gleichung statt y noch r als unabhängige Veränderliche ein, so bekommt man

$$I(x) = 2 \int_x^{r_0} \frac{i(r)\, r\, \mathrm{d}\, r}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \tag{4a}$$

[1]) Herrn Dr. Heckmann möchte ich meinen Dank für seine Ratschläge zur mathematischen Behandlung des Problems aussprechen.

Die Aufgabe besteht nun darin, aus der gemessenen Intensitätsverteilung $I(x)$ die wahre Verteilung der Strahlungsdichte $i(r)$ zu bestimmen. Dies gelingt durch geeignete Umformungen dieser sogenannten Abelschen Integralgleichung, wie sie u. a. bei Volterra[1]) beschrieben sind. Es ergibt sich schließlich für die Verteilung der Strahlungsdichte die Gleichung

$$i(r) = -\frac{1}{\pi}\int_{r}^{r_0}\frac{I'(x)\cdot \mathrm{d}x}{\sqrt{x^2-r^2}}. \tag{5}$$

Da die Gleichung (5) nicht in geschlossener analytischer Form darstellbar ist, muß $i(r)$ teils graphisch, teils numerisch punktweise bestimmt werden.

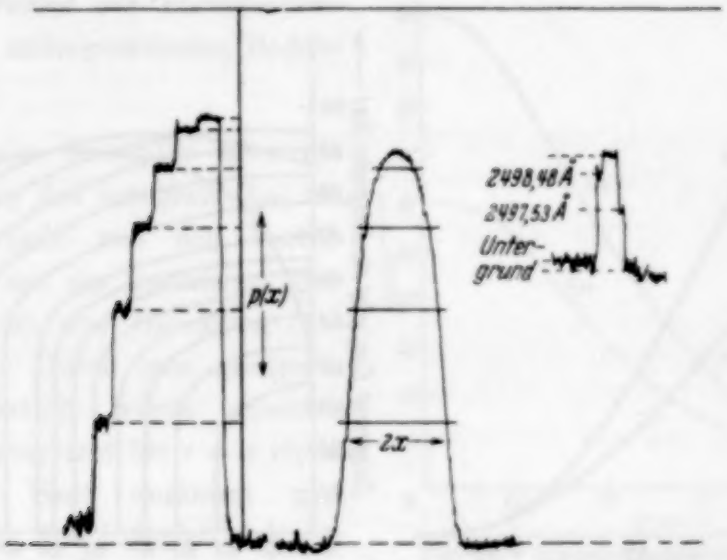


Fig. 10. Photometerkurve der Aufnahme eines Kohlebogens von 10 Amp. (Spektralaufnahme der Fig. 7).

Doch ist es zweckmäßiger, die Gleichung für die Berechnungen etwas umzuformen. Wir substituieren in (5) $f(x) = \sqrt{I(r) - I(x)}$ und $g(x) = \sqrt{x^2 - r^2}$. Damit geht (5) über in

$$i(r) = \frac{2}{\pi}\int_{0}^{\sqrt{I(r)}}\frac{f(x)}{g(x)}\,\mathrm{d}f(x), \tag{5a}$$

denn es wird $2f(x)\cdot \mathrm{d}f(x) = -I(x)\cdot \mathrm{d}x$ und die Grenzen des Integrales gehen für $x = r$ bzw. $x = r_0$ über in $f(x) = 0$ bzw. $f(x) = I(r)$. Durch

[1]) V. Volterra, Leçons sur les Equations Integrales et les Equations integro-differentielles. Paris 1913, S. 34.

diese Transformation ist gleichzeitig erreicht, daß das Integral (5a) für $x \to r$ einen endlichen Wert annimmt. Es ist nämlich:

$$\lim_{\substack{x \to r \\ I(x) \to I(r)}} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{\substack{x \to r \\ I(r) \to I(x)}} \sqrt{\frac{I(r) - I(x)}{(x - r)(x + r)}} = \sqrt{\frac{I'(x)}{2r}}.$$

Es soll nun an einem Beispiel die Auswertung der nach der oben beschriebenen Aufnahmetechnik erhaltenen Aufnahmen durchgeführt werden.

Die Photometerkurven (Fig. 10) wurden ausgewertet, indem für bestimmte Stellen x die Photometerausschläge $p(x)$ gemessen und mit Hilfe der Intensitätsmarken auf Lichtmengen umgerechnet wurden. Um die Kurven der verschiedenen Linien untereinander vergleichen zu können,

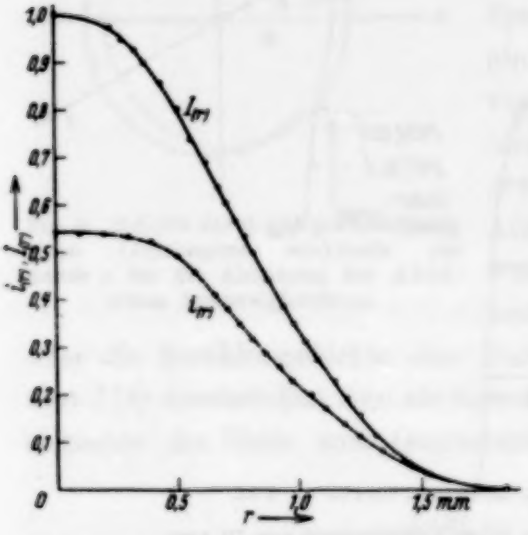


Fig. 11. Gemessene Intensitätsverteilung $I(r)$ und Verlauf der Strahlungsdichte $i(r)$, berechnet aus Gleichung (5a), für den Kohlebogen von 10 Amp.
Bogenlinie 2497 und 2498 Å.

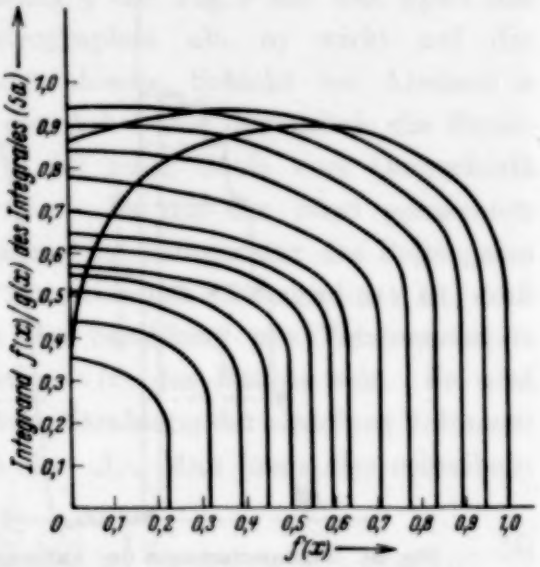


Fig. 12. Verlauf des Integranden der Gleichung (5a). Jeder Kurvenzug gehört zu einem bestimmten Wert des Radius r der Bogensäule.

wurden alle Werte auf gleiche Maximalintensität $I(r)$ normiert. Die Durchführung der Rechnung ergibt für einen Gleichstromkohlebogen von 10 Amp. die Kurve $I(r)$ der Fig. 11. Aus dieser bestimmt man für eine Reihe von $I(r)$-Werten — es ist für die Berechnung zweckmäßig, eine gleichmäßige Teilung der $I(r)$-Achse vorzunehmen — die zugehörigen Werte von r und berechnet punktweise den Integranden $f(x)/g(x)$ jeweils für ein bestimmtes r als Parameter. Trägt man diese Werte als Funktion von $f(x)$ auf, so liefert die graphische Integration der Kurven (Fig. 12) die Gesamtheit der Punkte der Kurve $i(r)$, die ebenfalls in Fig. 11 eingezeichnet ist.

In Fig. 13 ist ferner der Intensitätsverlauf für einen K-Bogen von 10 Amp. dargestellt. Benutzt wurden die Linien 5782,77 Å ($^2S_{1/2}$—$^2P_{1/2}$) und 5802,16 Å ($^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$) der II. Nebenserie. Allerdings konnte in diesem Falle Selbstabsorption nicht vermieden werden, so daß der Intensitätsverlauf flacher erscheint als er wirklich ist. Als Intensitätsmarken wurde die Hg-Linie 5460 Å verwendet.

Die Fehler der Intensitätsbestimmung betragen weniger als 9%. Und zwar sind hier berücksichtigt die Fehler der Stufenblende bzw. des rotierenden Sektors, der Ausleuchtung und weiterhin die Meßfehler bei der Auswertung der Photogramme. Die Breite des Photometerspaltes und die Photometervergrößerung waren so gewählt, daß der Fehler der Photometrierung von untergeordneter Bedeutung war.

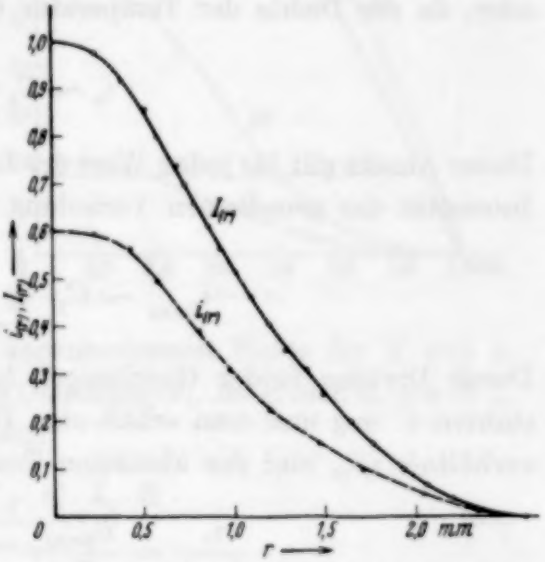


Fig. 13. Intensitätsverlauf $I(r)$ und Strahlungsdichte $i(r)$ für die K-Linie 5782,77 Å eines K-Bogens von 10 Amp.

Um eine Kontrolle über die Auswertung des Integrals (5a) zu haben, wurde von der Verteilung $i(r)$ aus die gemessene Verteilung $I(x)$ aus Gleichung (4a) berechnet. Durch eine geeignete Transformation wurde erreicht, daß der Integrand für $r \to x$ einen endlichen Wert annimmt und gleichzeitig das Integral eine für die numerische Auswertung zweckmäßige Form erhält. Die punktweise Berechnung des Integranden lieferte eine Kurvenschar, die graphisch integriert wurde. Die Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten Werten $I(r)$ ergab einen mittleren Fehler von 0,7%.

Aus den Kurven für die spezifische Strahlung als Funktion des Radius der Bogensäule kann man denselben funktionellen Zusammenhang für die Temperatur und damit auch den Ionisationsgrad in der folgenden Weise bestimmen.

Die Strahlungsintensität für eine bestimmte Frequenz ν wird dargestellt durch das Planck sche Strahlungsgesetz. Da es sich im vorliegenden Falle um Temperaturen von 5000 bis 7000° K handelt,

kann man ohne große Fehler zu begehen das Wiensche Strahlungsgesetz anwenden

$$i_\nu = \frac{h\nu^3}{c^2} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{6}$$

dabei bedeutet: h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Nun ist die Intensität weiterhin abhängig von der Dichte ϱ des strahlenden Gases. Dies erlaubt den Ansatz:

$$i_\nu \sim C_1 \cdot \varrho \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \tag{7}$$

oder, da die Dichte der Temperatur umgekehrt proportional ist:

$$i_\nu \sim C_2 \cdot \frac{1}{T} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{7a}$$

Dieser Ansatz gilt für jeden Wert der Intensität, also auch für die maximale Intensität der gemessenen Verteilung. Man kann also schreiben:

$$i_{\nu_{max}} \sim C_2 \cdot \frac{1}{T_{max}} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT_{max}}}. \tag{7b}$$

Durch Division beider Gleichungen haben sich die Proportionalitätskonstanten C weg und man erhält eine Beziehung zwischen dem Intensitätsverhältnis i/i_m und der absoluten Temperatur T. Es ist dann:

$$\frac{i_\nu}{i_{\nu_{max}}} = \frac{T_{max}}{T} e^{-\frac{h\nu}{k}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{max}}\right]}. \tag{8}$$

Ermittelt man nun aus der Kurve $i\,(r)$ für verschiedene Werte r des Radius der Bogensäule das entsprechende i/i_m, so kann man unter der Annahme einer maximalen Temperatur T_m den Temperaturverlauf berechnen. Diese Berechnung wurde für den Kohlebogen von 10 Amp. unter Zugrundelegung einer maximalen Temperatur von 6000^0 K durchgeführt. Das Ergebnis veranschaulicht die Fig. 14 (Kurve Ia).

Wendet man die Eggert-Sahasche Theorie der Temperaturionisation an, so ist man in der Lage, aus der Temperaturverteilung der Fig. 14 die Verteilung des Ionisationsgrades x auf Grund der Formel (1) zu bestimmen. Dabei ist für die Ionisierungsspannung nach Abschätzungen von Mannkopff[1]) ein Wert von $\varepsilon = 10$ Volt einzusetzen. Es ergibt sich so der in Fig. 14 (Kurve Ib) eingezeichnete Verlauf.

[1]) R. Mannkopff I.

Der auf diese Weise ermittelte Verlauf des Ionisationsgrades als Funktion des Bogenradius gestattet nun eine Berechnung der Stromstärke des

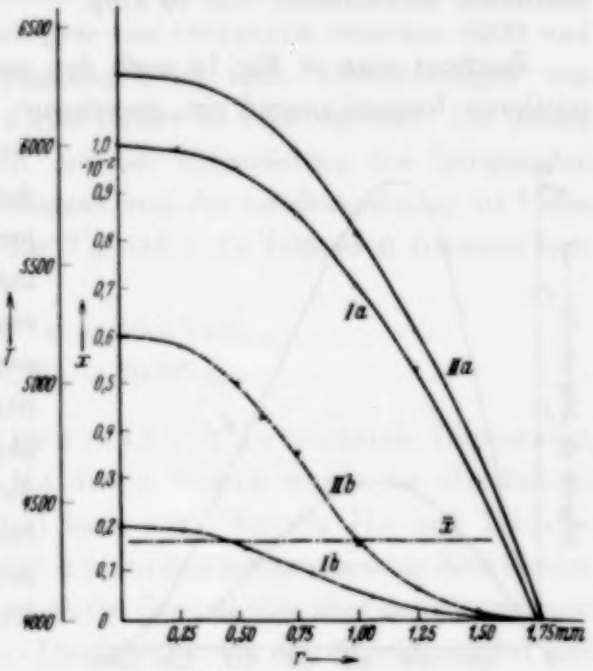


Fig. 14.

Temperatur T und Ionisierungsgrad als Funktion des Radius der Bogensäule

I a $T(r)$ } für $T_m = 6000°$ K und
I b $x(r)$ } $\varepsilon = 10$ Volt,

II a $T(r)$ } für $T_m = 6300°$ K und
II b $x(r)$ } $\varepsilon = 9{,}5$ Volt.

$\bar{x}$ ist der gemessene mittlere Ionisierungsgrad (siehe Tabelle 1).

Bogens und damit eine Prüfung der angenommenen Werte für T und ε, Die Stromdichte j ist gegeben durch die Gleichung (3). Setzt man $n_e = x \cdot N_T$, so kann man diese Gleichung schreiben:

$$j = \frac{\sqrt{\pi} \cdot x \cdot N_T \cdot e_0^2 \cdot \lambda_e \cdot \mathfrak{E}}{2\sqrt{2m \cdot k \cdot T}}. \tag{3a}$$

Hieraus erhält man die gesamte Stromstärke, wenn man über die Kreisfläche mit dem Radius r_0 integriert. Dies bedeutet die Darstellung von J als Doppelintegral in Polarkoordinaten r und φ. Man kann also schreiben:

$$J = \frac{\sqrt{\pi} \cdot e_0^2 \cdot \lambda_e \cdot \mathfrak{E}}{2\sqrt{2 \cdot m\,k}} \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} \frac{x(r)\, N_T(r)}{\sqrt{T(r)}}\, r \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\varphi. \tag{9}$$

Die Integration über φ läßt sich durchführen und ergibt den Wert 2π, denn für konstante r ist auch der Integrand konstant. Es wird dann

$$J = \frac{\pi^{3/2} \cdot e_0^2 \cdot \lambda_e \cdot \mathfrak{E}}{\sqrt{2m \cdot k}} \int_0^{r_0} \frac{x(r)\, N_T(r)}{\sqrt{T(r)}}\, r \cdot \mathrm{d}r. \tag{9a}$$

Die Berechnung des Integrals geschah derart, daß der Integrand für eine Reihe von r-Werten berechnet und graphisch als Funktion von r aufgetragen

wurde (Fig. 15). Die graphische Integration der erhaltenen Kurve (I) ergab eine Stromstärke von $J = 3{,}7$ Amp., im Gegensatz zu der bei der Aufnahme benutzten Stromstärke von 10 Amp.

Zeichnet man in Fig. 14 noch den aus der Leitfähigkeit berechneten mittleren Ionisationsgrad ein, so erkennt man, daß dieser von derselben Größenordnung ist wie der unter der Annahme von $T_m = 6000^0$ K und $\varepsilon = 10$ Volt berechnete maximale Ionisationsgrad. Eine Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gemessenen Stromstärke ist also von vornherein gar nicht zu erwarten. Um diese Übereinstimmung herbeizuführen muß der Wert des Integrals um den Faktor 2,7 größer sein. Dies wird erreicht durch Vergrößerung des Ausdruckes $\frac{x(r) \cdot N_T(r)}{\sqrt{T(r)}}$. Alle anderen Größen in (9a) sind sowohl bei der Berechnung von n_e aus (3) als auch bei Bestimmung von J nach (9a) dieselben. Die Durchführung der vorstehenden Überlegung gestattet gleichzeitig eine Abschätzung der Temperatur T und der Ionisierungsspannung ε des Bogengases. Setzt man für x und N_T ihre Werte in den Integranden ein, so ergibt sich:

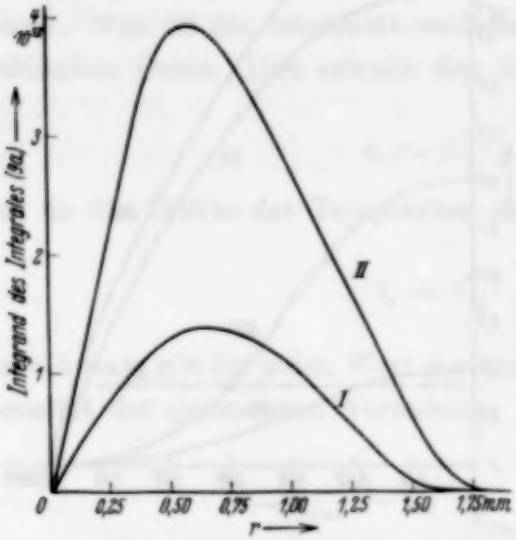


Fig. 15. Verlauf des Integranden der Gleichung (9a). Die Figur veranschaulicht gleichzeitig die in einem Zylinderring der Breite dr fließende Elektrizitätsmenge als Funktion des Radius r.
I $T_m = 6000^0$ K, $\varepsilon = 10$ Volt,
II $T_m = 6300^0$ K, $\varepsilon = 9{,}5$ Volt.

$$C \cdot T^{-1/4} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}} = a. \tag{10}$$

Dieser Ausdruck kann einerseits durch Erhöhung der Temperatur, andererseits durch eine kleinere Ionisierungsspannung ε vergrößert werden. Für eine maximale Temperatur T_{m_1} und eine Ionisierungsspannung ε_1 habe der Ausdruck (10) den Wert a'. Der um 2,7 mal größere Wert sei a und entspreche einer Temperatur T_m und einer Ionisierungsspannung ε. Dann wird:

$$\frac{a}{a'} = 2{,}7 = \left(\frac{T_m}{T_{m_1}}\right)^{-1/4} \cdot e^{-\frac{1}{2k}\left(\frac{\varepsilon}{T_m} - \frac{\varepsilon_1}{T_{m_1}}\right)}. \tag{10a}$$

Setzt man $T_m = 6000^0$ K und $\varepsilon = 10$ Volt, so ergibt sich für das Verhältnis ε/T_m der Wert 1,49. Der Wertevorrat von T_m und ε, der diesem Wert $\varepsilon/T_m = 1{,}49$ genügt, erfährt Beschränkungen: 1. Die Temperatur des Bogengases liegt nach den Messungen von Ornstein zwischen 6000 und 7000^0 K. 2. Die Ionisierungsspannung ε ist nach Abschätzungen von R. Mannkoppf nach oben durch einen Wert 10 Volt begrenzt. Die untere Grenze für ε ergibt sich dadurch, daß bei Vergrößerung des Integranden der Gleichung (9a) der Ionisationsgrad von der Größenordnung 10^{-2} sein muß. Auf diese Weise wurden für T_m und ε die folgenden Grenzen festgelegt:

$$8{,}5 < \varepsilon < 10{,}5 \text{ Volt},$$
$$6000^0 < T_m < 7000^0 \text{ K}.$$

Berechnet man nach (10a) für $\varepsilon = 9{,}5$ Volt die maximale Temperatur, so findet man $T_m = 6350^0$ K. Mit diesen Werten wurde der ebenfalls in Fig. 14 eingetragene Verlauf $T(r)$ bzw. $x(r)$ (Kurven IIa und IIb) bestimmt. Geht man von den Werten $x(r)$ zu den entsprechenden Elektronendichten über, so liefert die Integration der Stromdichte über den Querschnitt eine Stromstärke von 10,7 Amp. Die Integranden der Gleichung (9a) sind ebenfalls in Fig. 15 eingetragen. Die Kurven veranschaulichen die Verteilung der strömenden Elektrizitätsmenge über den Querschnitt der Bogensäule.

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist befriedigend, ebenso wie der Wert für die Bogentemperatur mit den Ornsteinschen Daten bemerkenswert übereinstimmt. Berechnet man mit $T = 6350^0$ K und $\varepsilon = 9{,}5$ Volt den Ionisierungsgrad, so ergibt sich $x = 0{,}6 \cdot 10^{-2}$ als maximaler Ionisationsgrad, der mit dem experimentell bestimmten mittleren Ionisierungsgrad von $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ durchaus vereinbar ist.

Zusammenfassung.

1. Die Längsfeldstärken in frei brennenden und in stabilisierten Lichtbögen bei Atmosphärendruck wurden neu bestimmt. Für den Kohlebogen ergibt sich, daß die bisher als gültig betrachteten Werte, d. h. die Konstante b der Ayrtonschen Gleichung, um den Faktor 2 zu hoch sind.

Ferner zeigen Messungen mit extrem reinen Kohlen, daß im Gegensatz zu einer Überlegung von Ornstein die Ionisation im Kohlebogen nicht wesentlich durch die Verunreinigungen der Kohle beeinflußt wird.

2. Es wird ein Verfahren angegeben, aus der Intensitätsverteilung von Spektrallinien über den Querschnitt des Lichtbogens mit Hilfe einer

Abelschen Integralgleichung die spezifische Strahlungsdichte über den Bogenquerschnitt zu berechnen. Das Verfahren wird auf den Reinkohlebogen und verschiedene Alkalibögen angewandt.

3. Aus der Strahlungsdichte wird mit Hilfe der Strahlungsformel die Temperaturverteilung über den Bogenquerschnitt für den Kohlebogen bestimmt. Aus der Saha-Gleichung ergibt sich der Ionisierungsgrad über den Bogenquerschnitt als Funktion von Temperatur T und Ionisierungsspannung ε. Da die aus dem so bestimmten Ionisierungsgrad berechnet Gesamtstromstärke mit der gemessenen übereinstimmen muß, läßt sich ε/T_m festlegen, und damit ist eine Kontrolle der Werte von ε und der Temperatur T in der Bogenachse möglich. Für T ergibt sich $6000^0 < T_m < 7000^0$ K in bester Übereinstimmung mit den Werten von Ornstein. Ferner gilt $8{,}5 < \varepsilon < 10{,}5$ Volt. Es ist also im Einklang mit früheren Bestimmungen die Ionisierungsspannung, vielleicht durch stufenweise Anregung, erheblich herabgesetzt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. V. M. Goldschmidt möchte ich für sein stets förderndes Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Dr. R. Mannkopff bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvolle Unterstützung während der Ausführung derselben.

Raman-Spektra von Gläsern.

Von **Th. G. Kujumzelis**, zur Zeit in München.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. August 1935.)

Es werden die Raman-Spektra einiger Glassorten der Firma Schott & Gen., Jena, untersucht. Im Gegensatz zu den bisher vorliegenden spärlichen Messungen anderer Autoren wird für jede Glassorte ein individuelles Spektrum von zum Teil scharfen, zum Teil breiten Raman-Linien gefunden. — Eine neuartige Erscheinung ist eine an die Primärlinie direkt anschließende kontinuierliche Bande, die für jede Glassorte eine andere Struktur besitzt und nach langen Wellen mit einer scharfen Grenze abbricht.

1. Frühere Untersuchungen. Die Literatur über den Raman-Effekt an Gläsern ist ziemlich arm. Pringsheim und Rosen[1]) fanden bei geschmolzenem Quarz keine verschobenen Linien. Hollaender und Williams[2]) haben gewöhnliches Glas („plateglass" 80% SiO_2) untersucht und geben als Resultat der Auswertung ihrer Aufnahmen neun Frequenzen an (siehe Tabelle 1). Sie sagen, daß die Frequenz 1071 cm^{-1} besonders stark ist und vielleicht der Mitte einer dreifachen Bande entspricht. Gross und Romanova[3]) arbeiteten mit Quarz, Quarzglas und zwei russischen optischen Gläsern, einem Borosilikatkron ($n_D = 1{,}5165$, $\nu = 64$) und einem Flint ($n_D = 1{,}6235$, $\nu = 35{,}9$). Sie finden im Spektrum des amorphen Quarzes und der beiden Gläser ungefähr 12 Maxima, die sie als in guter Übereinstimmung mit den Frequenzen des kristallinen Quarzes erachten[4]). Ihre Versuche wurden mittels eines Glasspektrographen von Steinheil ($F: 4{,}5$) ausgeführt. Als erregende Linie haben sie die Linie 4359 Å verwendet[5]); sie betonen die starke Streuung des Flints. — Schließlich findet Bhagavantam[6]) bei der Untersuchung zehn verschiedener Glasstücke ($n = 1{,}4933$—$1{,}6202$) 1 bis 6 diffuse Banden, deren Maxima bis auf

[1]) P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928. — [2]) A. Hollaender u. J. W. Williams, Phys. Rev. **34**, 380, 1929; **38**, 1739, 1931. — [3]) E. Gross u. M. Romanova, ZS. f. Phys. **55**, 744, 1929. — [4]) Es besteht noch Unsicherheit über die Zuordnung der Frequenzen des kristallinen Quarzes zu den inneren Schwingungen der Gruppe SiO_4 und zu den äußeren Schwingungen des Gitters. Schaefer mit seinen Mitarbeitern (Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, ZS. f. Phys. **89**, 210, 1934) und J. Weiler (ZS. f. Phys. **80**, 617, 1933; Naturw. **23**, 125, 1935) haben vor einiger Zeit dieses Thema bearbeitet. Ihre Zuordnungen weichen jedoch voneinander ab. — [5]) Da das verwendete Filter die Linie 4047 Å nur wenig schwächte, ist das Raman-Spektrum bei großen Aufnahmezeiten von Fluoreszenz überlagert, so daß die Bestimmung der 12 Maxima nach unseren Erfahrungen unsicher sein muß. — [6]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **6**, 1, 1931.

Tabelle 1.

Verfasser	Glasart	Frequenzen in cm^{-1}							
Hollaender u. Williams	„plateglass“ 80 % SiO_2	259	471, 537	647	785	1071	1293	1585	1748
Gross u. Romanova	Borosilikatkron $n_D = 1{,}5165$	209, 271 333, 385	455—513	625, 666	741 800—835	980 1042—1088	1138—1190	—	—
	Flint $n_D = 1{,}6235$	209, 263 323, 370	455—513 588	666	741—800	971 1052	1138—1190	—	—
Bhagavantam	bei zehn verschiedenen Glassorten ($n = 1{,}4933$ bis 1,6235) findet	340 (1×) — (9×)	460 (4×) 480 (1×) 460—500 (2×) 460—520 (3×)	640 (1×) 650 (1×) — (8×)	780 (2×) 800 (4×) — (4×)	1000 (3×) — (7×) 1090 (1×) 1080 (5×) 1070 (1×) 1065 (1×) — (2×)	1320 (3×) 1330 (1×) — (6×)	—	—
Gross u. Romanova	krist. Quarz	125 207 264 320 358	405 463 503 526 585	633 694	746 800	944 1021 1075	1163 1220	—	—

kleine Abweichungen (± 20 cm^{-1}) zusammenfallen. Wir gestatten uns, durch diese Arbeit weitere experimentelle Daten zum Problem der Struktur der Gläser vorzulegen.

2. Apparatur. Benutzt wurde ein Dreiprismen-Spektrograph (Ausführung 1909) von Steinheil mit neuem „Raman-Objektiv" ($f = 25$ cm, Lichtstärke 3,6), dessen Dispersion 30 Å pro mm in dem Bereich 4359 Å betrug. Die Auflösung bei unseren Aufnahmen ist 6,5 cm^{-1}. Untersucht wurden sieben Gläser der Firma Schott & Gen., Jena, in Stabform ($13 \times 13 \times 150$ mm^3) sowie ein rechteckiges Stück aus kristallinem Quarz ($25 \times 25 \times 50$ mm^3). Als Beleuchtungssystem wurde der neue Raman-Spiegelapparat von Zeiss benutzt. Dieser besteht aus einem elliptischen wassergekühlten Zylinderspiegel; in der einen Brennlinie befindet sich ein Quarzbrenner, in der anderen ein Woodsches Rohr (für Flüssigkeiten), an dessen Stelle wir die Glasstäbe eingeschoben haben. Wegen der starken Fluoreszenz der meisten Glassorten bei ungefilterter Einstrahlung des Hg-Lichtes erwies sich die Zeisssche Beleuchtungsapparatur wegen der leichten Einschaltung von Filtern als besonders geeignet. Die auswechselbaren Filter für die verschiedenen erregenden Hauptlinien des Hg-Spektrums befinden sich zwischen dem Brenner und dem zu untersuchenden Körper und werden durch eine Kühlküvette aus Glas vor schädlicher Erwärmung geschützt. Wir haben das Filter für die Linie 4359 Å verwendet und von jeder Glasart Aufnahmen ohne Filter (1 Stunde), dann mit Filter (6 Stunden) auf Persensoplatten (18/10 DIN) von Perutz gemacht. Entwickelt wurde mit Rodinal (1 : 20) mit geringem Bromkalizusatz.

Die Aufnahmebedingungen (Stromstärke und Spannung des Brenners, Kühlung, Spaltbreite, Belichtungszeiten, Entwicklung usw.) waren für alle Gläser die gleichen.

Zur Auswertung der Aufnahmen bestimmten wir die Lage der Raman-Banden auf dem durch den Zeiss-Spektrenprojektor[1]) 20fach vergrößerten Bilde mit einem Millimetermaßstab. Diese Methode gestattet eine Bestimmung der Lage der scharfen Raman-Linien auf ± 2 cm^{-1}, der Maxima der diffusen und breiten Banden der Gläser mit verwaschenen Grenzen von ± 2 bis ± 8 cm^{-1}.

3. Versuchsergebnisse. Einen Überblick über unsere Versuchsergebnisse zeigt die schematische Zeichnung (Fig. 1) der erhaltenen Raman-Frequenzen in den gefilterten Aufnahmen, sowie Tabelle 2, in der die Raman-Frequenzen

[1]) Dieses Hilfsmittel sei besonders empfohlen für die Ausmessung diffuser Spektra; auch die Intensitätsschätzung ist viel leichter als mit der Lupe ausführbar.

in cm^{-1} angegeben sind. Man sieht, daß jedes Glas ein eigenes Spektrum besitzt, was auch in den Photometerkurven (Fig. 3 bis 8) zum Ausdruck kommt.

Wir beschreiben das Aussehen jedes Spektrums und die Struktur seiner Banden; wir werden in einer späteren Arbeit die theoretischen Über-

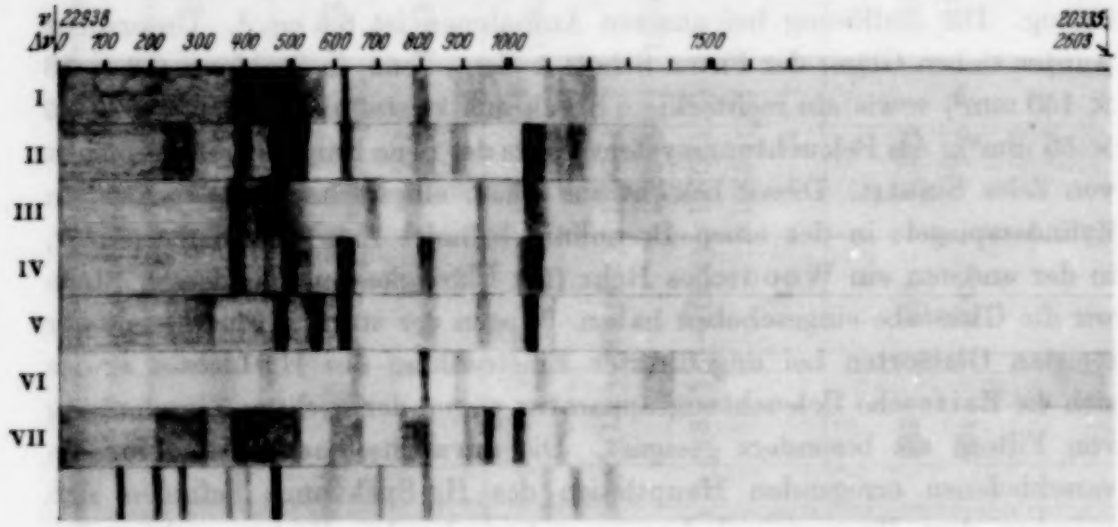


Fig. 1. Raman-Spektra von 7 Schott-Gläsern und von Quarzkristall. Reihenfolge der Aufnahmen von oben nach unten wie in Tabelle 2. (Zeichnung nach der Vergrößerung).

Tabelle 2.

Glas Nr.	Frequenzen in cm^{-1} S = sehr scharf					s = scharf			( ) = sehr schwach			
I			396—573 Max. 494			635 S		800 s	860—1040 1030—1226			
II			396—550 Max. 520			631 S		800 s	892, Max. 1070, Max. 1175 (1265)			
III			380—500 Max. 450			685	780		(925)	940-1200, Max. 1070 1300—(1490)		
IV				400	503	635		810	940	1050	1350 (1680)	
V	?	?	?	485	555	625		820	946 s	1070 S	(1220-1520)	
VI			310		510	660		805 S	892	1080	1220–1520 Max. 1370	
VII		215—310 Max. 265		400—530 Max. 465		620	780		960 s	1015 s	1130	
Krist. Quarz	128 S	209 s 264 s	358 S	404 S 464,5 S	(580) ?	699 s		801 s	(930) ?	1081	1163 s	1248

legungen[1]) und die möglichen Beziehungen zwischen den gefundenen Zahlen und der Zusammensetzung der Gläser diskutieren.

Die Zusammensetzung der Gläser ist die folgende:

Bezeichnung	Gehalt über 10%	Gehalt unter 10%	Bezeichnung	Gehalt über 10%	Gehalt unter 10%
I	Si B Alk*)	F	V	Si Ba	B Al Alk Zn
II	Si B Alk	Ba	VI	B Pb	Al
III	Si B Sb	Al Alk	VII	Si Pb	Alk
IV	Si B Ba	Al Alk			

*) Alk = Alkalien.

1. Glas I.

a) *Ohne Filter*: Eine starke Fluoreszenz, die sich über das ganze Spektrum erstreckt, macht die Beobachtung der Raman-Linien unmöglich. Eine relativ schmale intensive Fluoreszenzbande liegt bei 5125 Å, zwei symmetrische Banden

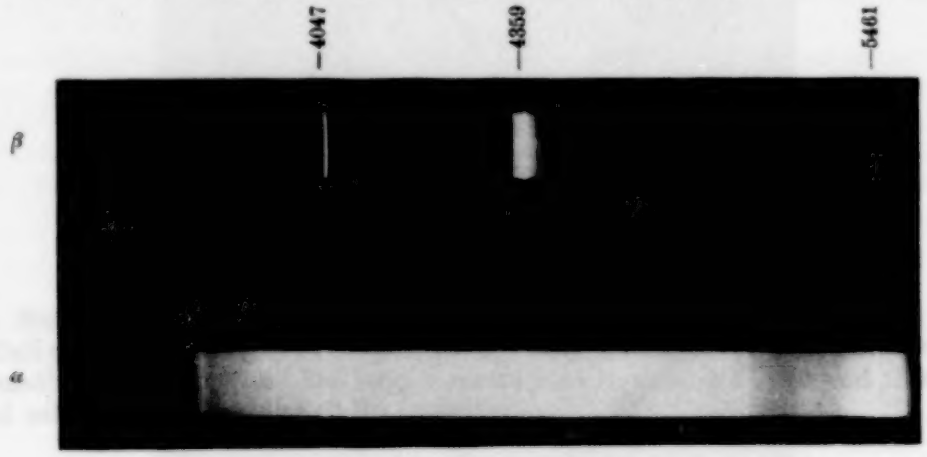


Fig. 2α, 2β. Spektra ohne (α) und mit (β) Filter. Glas II.

rechts und links der grünen Linie 5461 Å. Alle drei Fluoreszenzbanden, die von 4047, nicht von 4359 erregt werden, kann man auch sehr deutlich mit dem Auge im Spektralapparat erkennen.

b) *Mit Filter*: Das Raman-Spektrum besteht aus einer an die Primärlinie direkt anschließenden breiten kontinuierlichen Bande (bis 580 cm^{-1}), der eine intensivere Bande (396 bis 573 cm^{-1}, Max. 494 cm^{-1}, vermutlich doppelt) überlagert ist. Die langwellige Seite dieser Bande ist durch einen starken Abfall der Schwärzung (Grenze) charakterisiert, dem eine scharfe Raman-Linie 635 cm^{-1} folgt. Es folgt eine schwache Linie 800 cm^{-1}, eine Bande 860 bis 1040 cm^{-1} und eine Bande mit verwaschenen Grenzen zwischen 1090 bis 1226 cm^{-1}.

[1]) E. Schiebold, Ergebnisse d. exakt. Naturwiss., Bd. XI, S. 352, Bd. XII, S. 219; W. H. Zachariasen, Die Struktur der Gläser. Glastechnische Berichte **11**, 120, 1933; Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841, 1932.

2. Glas II.

a) *Ohne Filter*: Fig. 2α. Starke Fluoreszenz wie bei Glas I. Grüne Fluoreszenzbanden bei 5125 Å und zwei symmetrische Banden um 5461 Å.

b) *Mit Filter*: Der an die Linie 4359 Å anschließenden kontinuierlichen Bande überlagert sich eine intensive breite Bande (396—550 cm^{-1}), deren Maximum bei 520 cm^{-1} liegt. Die wie bei Glas I auffallend scharfe Grenze der Grundbande (Fig. 3, Pfeil a) liegt bei 560 cm^{-1}. Es folgt eine scharfe Linie 631 cm^{-1},

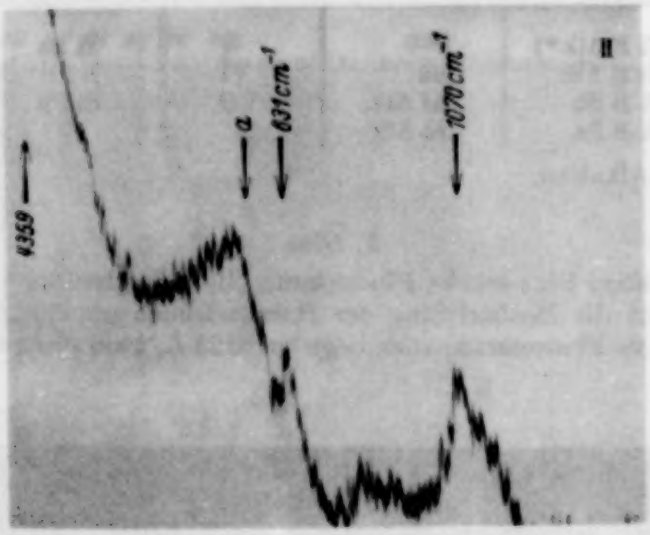


Fig. 3. Photometerkurve. Glas II.

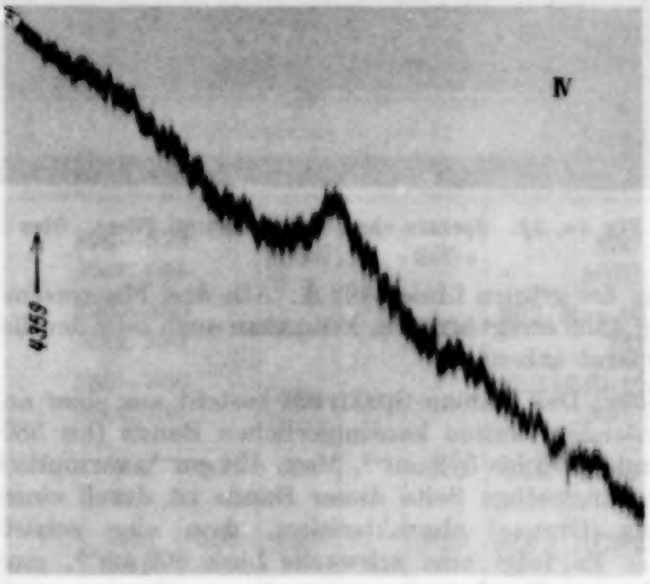


Fig. 4. Photometerkurve von Glas IV.

zwei diffuse Linien — doppelte Bande — 800, 892 cm^{-1} und eine breite intensive Bande (1030—1185 cm^{-1}) mit deutlicher Struktur. Das erste intensivere und stärkere Maximum liegt bei 1070 cm^{-1}, dem sich ein schwächeres und breiteres bei 1175 cm^{-1} anschließt.

3. Glas III.

a) *Ohne Filter*: Dieses Glas zeigt eine schwächere Fluoreszenz, so daß die stärksten Raman-Banden — sowohl von 4047, 4359 und 5461 Å erregt — sich deutlich von der kontinuierlichen Grundschwärzung abheben.

b) *Mit Filter*: An die Primärlinie schließt sich eine Bande mit vielfacher Struktur an. Das erste sehr intensive Maximum (450 cm^{-1}) gehört einer breiten Bande an (380—500 cm^{-1}), die auch als Antistokessche Bande zu erkennen

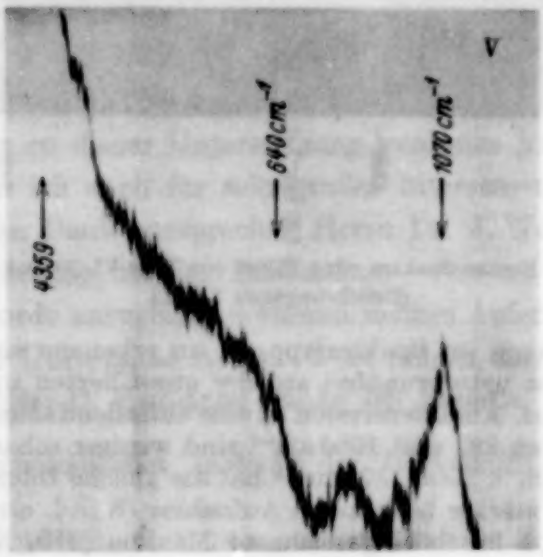


Fig. 5. Photometerkurve von Glas V, bei 640 cm^{-1} scharfe Grenze der an 4359 anschließenden Bande.

ist. Nach zwei schwachen diffusen Maxima bei 685 und 780 cm^{-1} folgt ein steiler Abfall der Schwärzung bei 800 cm^{-1}, den wir als die Grenze der kontinuierlichen Grundbande ansprechen. Die beiden schwachen Banden bei 1070 und 1300 cm^{-1} sind sehr breit (siehe Tabelle 2).

4. Glas IV.

a) *Ohne Filter*: Sehr starke Fluoreszenz über das ganze Spektrum und zwei scharfe Fluoreszenzbanden um 5461 Å.

b) *Mit Filter*: Auch mit gefilterter Erregung verbleibt ein kontinuierlicher Grund, dem sich einige diffuse stärkere (503 und 1050 cm^{-1}) und schwächere Linien und Banden bei 400, 635, 810, 940 und 1350 cm^{-1} überlagern. Ob noch eine Bande bei 1680 cm^{-1} liegt, können wir nicht mit Sicherheit bestimmen.

Eine deutliche Grenze wie bei den anderen Gläsern zeigt diese Glassorte nicht (Fig. 4).

5. Glas V.

a) *Ohne Filter*: Genau wie bei Glas I.

b) *Mit Filter*: Die an die Primärlinie anschließende kontinuierliche Bande zeigt eine deutliche Struktur mit Maxima bei 485, 555 und 625 cm^{-1}. Ihre scharfe Grenze liegt bei 640 cm^{-1} (Fig. 5). Von den beiden relativ scharfen Banden (820, 946 cm^{-1}) ist die erstere intensiver. Es folgt eine starke Bande mit scharfem Maximum bei 1070 cm^{-1} und eine schwache breite Bande zwischen 1220—1520 cm^{-1}.

6. *Glas VI.*

Das Glas ist in der Durchsicht leicht gelb gefärbt. Die Fluoreszenz — mit und ohne Filter — besteht nur aus drei relativ scharfen Banden bei 5000, 5200 und 5500 Å (siehe Fig. 6), die demnach von der Linie 4359 erregt sind und ganz

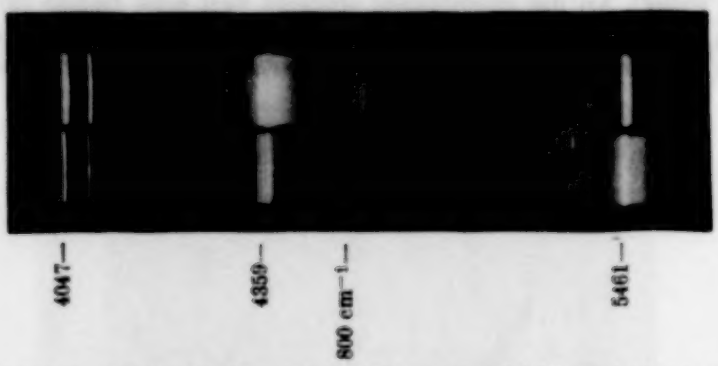


Fig. 7.

Fig. 6.

Fig. 6 und 7. Raman-Spektra ohne Filter von Glas VI (6) und Glas VII (7). (Belichtungszeit 3 Std.)

deutlich mit dem Auge im Spektralapparat zu erkennen sind. Das schwache Raman-Spektrum ist untergrundfrei auf der ungefilterten und gefilterten Aufnahme zu beobachten. Am intensivsten ist eine auffallend scharfe Linie, 805 cm^{-1}. Die schwachen Linien 892 und 1080 cm^{-1} sind weniger scharf. Die sehr breite Bande 1220—1520 cm^{-1}, Max. 1370 cm^{-1} hat die gleiche Intensität wie die Linie 805 cm^{-1}. Bei einer stärker belichteten Aufnahme (8 Std. ohne Filter) kommen drei weitere in Fig. 1 falsch eingezeichnete Maxima (310, 510, 660 cm^{-1}) zur Beobachtung. Die zweite Bande ist nach rot scharf begrenzt.

7. *Glas VII.*

Dies Glas ist etwas weniger als Glas VI gelb gefärbt. Schon die ungefilterte Aufnahme, die noch einen schwachen kontinuierlichen Grund zeigt (siehe Fig. 7),

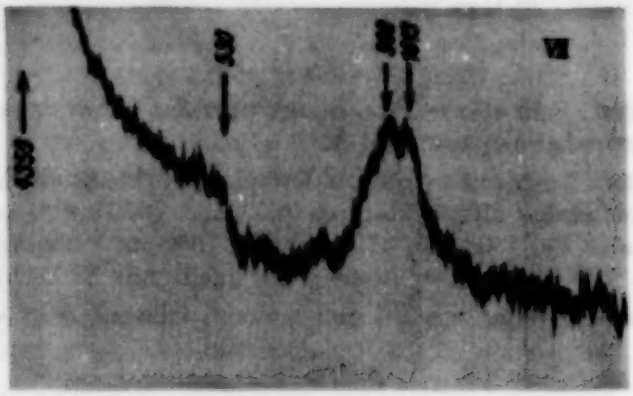


Fig. 8. Photometerkurve von Glas VII. Pfeil: scharfe Grenze bei 530 cm^{-1}.

ergibt das ganze Raman-Spektrum, das von 4047 und 4359 Å erregt ist. Im deutlichen Gegensatz zum Raman-Spektrum von Glas VI (Fig. 6) zeigt dieses Glas eine besonders intensive, an die Primärlinie anschließende breite kontinuierliche Bande, der sich einige schwache Maxima bei 265 und 465 cm^{-1} überlagern. Nach ihrer scharfen Grenze bei 530 cm^{-1} (Fig. 8) folgen zwei diffuse Banden 620 und

780 cm^{-1}. Die Maxima der nächsten intensiven doppelten breiten Bande liegen bei 960 und 1015 cm^{-1}. Auf ihrer langwelligen Seite ist noch eine Linie 1130 cm^{-1} zu erkennen.

4. Zusammenfassung. Jede der untersuchten Glassorten zeigt ein ganz typisches Spektrum, sowohl bezüglich der Lage als bezüglich der Schärfe der Raman-Linien (bzw. Banden). Ein einfacher Zusammenhang mit dem Raman-Spektrum des kristallisierten Quarzes besteht *nicht*. Bemerkenswert ist die Frequenz bei ~ 800, die aber nicht von SiO_2 herrühren kann, da sie auch im Si-freien Glas Nr. VI auftritt.

Die Anregung zu dieser Untersuchung verdanke ich Herrn Prof. Dr. W. Gerlach, dem ich auch für sein großes Interesse an ihrem Fortgang meinen herzlichsten Dank ausspreche. Herrn Dr. J. Weiler verdanke ich wertvolle Unterstützung bei der Diskussion.

Die Arbeit wurde ausgeführt während meines Aufenthalts in München als Stipendiat der Universität Athen. Dem Senat, der Finanzkommission und Herrn Prof. Dr. D. Hondros danke ich bestens.

München, Physikalisches Institut der Universität, 26. August 1935.

Zur Deutung der Störungen in den zweiten positiven Stickstoffbanden.

Von **D. Coster** und **F. Brons** in Groningen.

(Eingegangen am 26. September 1935.)

Die in den Zuständen $v = 2$ und 3 des Niveaus $^3\Pi C$ des Stickstoffs schon früher untersuchten Störungen (D. Coster, F. Brons u. A. v. d. Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933) werden durch Gerös Analyse nicht geändert. Diese Störungen haben die merkwürdigen Eigenschaften, daß 1. wohl eine Schwächung, aber keine merkliche Verschiebung der gestörten Linien auftritt; 2. die Störung sich nur über eine oder ganz wenige Linien erstreckt, während die vorhergehenden oder folgenden Linien gar nicht gestört sind; 3. gar nicht zu spüren ist, wo die verringerte Intensität geblieben ist, da keine sogenannten überzähligen Linien auftreten.

Für die Festlegung einer Störung in irgendeinem Bandspektrum ist die Kenntnis der „ungestörten" Bande notwendige Bedingung. Die „ungestörte" Bande berechnet man von einem normalen Termverlauf ausgehend, wobei man Sorge dafür trägt, daß die berechnete „ungestörte" Bande sich so gut wie möglich an die gemessene gestörte Bande anschmiegt. Bei den im hiesigen Institut bearbeiteten Störungen[1]) hat sich gezeigt, daß bei einer kritischen Bearbeitung des vorhandenen experimentellen Materials die Willkür bei einem solchen Verfahren im allgemeinen nicht sehr groß ist. Nur wenn — wie bei den Ångströmbanden des CO[2]) — Störungen verschiedenen Ursprungs im selben Schwingungsübergang nahe aufeinander folgen, können bisweilen Schwierigkeiten auftreten. Hier kann ein Verfahren, das von Gerö[3]) angegeben wurde, von einigem Nutzen sein. Gerö benutzt (wenn man von Termen höherer Ordnung absieht) die Termdarstellung:

$$F(J) = BJ(J+1) \tag{1}$$

auch dort, wo die Bande gestört ist. Der Störung wird dadurch Rechnung getragen, daß bei einer Störung die Größe B eine Funktion der Quantenzahl J sein muß. Es gilt nun, aus den gemessenen Bandenlinien eine Größe

---

[1]) N_2^+: D. Coster u. H. H. Brons, ZS. f. Phys. **73**, 747, 1932; H. H. Brons, Physica **1**, 739, 1934; CO^+: D. Coster, H. H. Brons u. H. Bulthuis, ZS. f. Phys. **79**, 787, 1932; H. Bulthuis u. D. Coster, Zeemanjubelband, Martinus Nijhoff 1935, S. 135; H. Bulthuis, Proceedings Amsterdam **38**, 3, 1935.; N_2: D. Coster, F. Brons u. A. v. d. Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933; CO: D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934. — [2]) D. Coster u. F. Brons, l. c. — [3]) L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 669, 1935.

zu ermitteln, in der die Rotationskonstante B in möglichst einfacher Form auftritt. Wo Q-Zweige auftreten, benutzt Gerö den Ausdruck:

$$\frac{Q(J) - Q(J-1)}{2J} = B' - B'. \qquad (2)$$

Für R- und P-Zweige werden etwas kompliziertere Ausdrücke benutzt. Wenn nun die Bande weder im Anfangszustand, noch im Endzustand gestört ist, ist der Ausdruck (2) eine Konstante. Für ganz große J-Werte wird jedoch auch bei ungestörten Banden, wegen des Einflusses der Terme höherer Ordnung eine ganz allmähliche Änderung der Größe (2) mit J eintreten. Ist jedoch die Bande im Anfangs- oder Endzustande gestört, so ist B' bzw. B'' eine Funktion der Quantenzahl J, was, wenn man den Ausdruck (2) graphisch als eine Funktion der Quantenzahl J aufträgt, bald ins Auge springt. Man sieht leicht ein, daß Gerös Methode vor allem, wenn Störungen bei kleinen J-Werten auftreten, von Nutzen sein kann. So hat er zeigen können, daß eine von uns im Endniveau II der Ångströmbanden für $J = 0$ angenommene Störung[1]) nicht, wie wir glaubten, im Schwingungszustand $v = 0$, sondern im Schwingungszustand $v = 1$ auftritt. Für alle anderen in den Ångströmbanden auftretenden und von uns eingehend diskutierten Störungen hat Gerös Analyse jedoch nichts wesentlich Neues ergeben. Dies war auch kaum zu erwarten. Seine Methode ist höchstens imstande anzuzeigen, wo eine Störung auftritt, die Größe der Störung wird dadurch gar nicht angegeben; dazu braucht man ja die (berechnete) „ungestörte" Bande.

Außerdem sei hier bemerkt, daß es noch einen Störungstypus gibt, der ziemlich häufig auftritt und der bei Benutzung von Gerös Methode gar nicht zutage treten würde: es ist die Verschiebung vieler aufeinanderfolgender Rotationszustände in derselben Richtung über einen nahezu konstanten Betrag[2]).

Neuerdings hat Gerö seine Analyse nun auch auf die von uns und van der Ziel[3]) untersuchten Störungen im Anfangszustand C^3II der zweiten positiven Stickstoffbanden angewandt. Daß auch hier wenig Neues zutage trat, braucht uns nicht wunderzunehmen. Es sind die hier auftretenden Störungen nun gerade solche, bei denen erstens nur eine oder ganz wenige aufeinanderfolgende Linien gestört sind, während die übrigen Linien sich ganz normal verhalten, zweitens wird in den meisten Fällen keine merkliche

[1]) D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 639, 1934. — [2]) D. Coster u. H. H. Brons, ZS. f. Phys. **73**, 747, 1931, siehe S. 768 und D. Coster, H. H. Brons u. H. Bulthuis, ebenda **79**, 787, 1932, siehe S. 792. — [3]) D. Coster, F. Brons u. A. van der Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933.

Verschiebung, wohl aber eine sogar sehr starke Schwächung der Linien beobachtet. Dieses ganz merkwürdige Ergebnis, das vor allem bei den Schwingungszuständen $v = 2$ und $v = 3$ ganz ausgesprochen auftritt, wird nun auch von Gerö nicht weganalysiert[1]). Eine theoretische Erklärung dieser Störung ist von Ittmann versucht worden[2]).

Die Störungen in $v = 1$ im selben Niveau $C\,^3\Pi$ des Stickstoffs sind von einem etwas anderen Typus: hier treten wohl Verschiebungen auf, überdies sind die beiden Λ-Verdopplungskomponenten verschieden gestört, was, wie wir schon damals bemerkten, auf eine Störung durch ein Σ-Niveau hinzeigt. Wohl aber sind auch hier die Störungen auf ein enges Gebiet begrenzt. Gerö will sie einer Überkreuzung durch ein $^3\Sigma$-Niveau zuschreiben, worin er wohl Recht haben kann. Mit seiner Deutung der von uns gefundenen Störungen im Schwingungsniveau $v = 4$ können wir uns weniger gut einverstanden erklären. Erstens sind die von Gerö in der $^3\Pi_2$-Komponente $J = 13$ und in der $^3\Pi_1$-Komponente $J = 15$ angenommenen Störungen nicht von uns angegeben. Die von Gerö hier vermuteten Abweichungen vom normalen Termverlauf liegen wohl kaum außerhalb der Fehlergrenzen. Die von uns bei $J = 27$ und 28 im $^3\Pi_1$-Zweig und bei $J = 27$ im $^3\Pi_2$-Zweig angegebenen Störungen sind, da die Bande wegen der Prädissoziation schon bei $K = 28$ abbricht, zu spärlich, um daran einigermaßen sichere Schlüsse zu knüpfen. Überdies zeigen sie noch einen verschiedenen Habitus. (Schwächung bei $J = 27$ im Π_1-Zweig, Verdopplung bei $J = 28$ im Π_1-Zweig, Verschiebung ohne Verdopplung bei $J = 27$ im Π_2-Zweig[3])].

Einer einfachen $^3\Sigma - {}^3\Pi$-Überkreuzung können sie sicher nicht zugeschrieben werden, da in diesem Falle immer nur eine der Λ-Verdopplungskomponenten gestört werden kann, so daß man immer eine Linie, sei es auch geschwächt, an der richtigen Stelle erwarten muß.

---

[1]) Für eine Übersicht dieser Störungen siehe D. Coster, F. Brons u. A. v. d. Ziel, l. c. Für die Störung in $v = 3$ sieh vor allem die Fig. 7 und 8 der genannten Arbeit. In der letzten Figur sieht man deutlich wie stark die Schwächung der gestörten Linien ist, während eine Verschiebung, wenn sie überhaupt auftritt, doch so klein ist, daß sie bei den Meßfehlern zurückbleibt. Für die Störung in $v = 2$ siehe die Fig. 9 und 10 derselben Arbeit. — [2]) G. P. Ittmann, Naturwissensch. **22**, 118, 1934. — [3]) Für die Störung in $v = 4$ siehe die obengenannte Arbeit von D. Coster, F. Brons u. A. v. d. Ziel, Fig. 4. Bei dieser Figur hat man auch die Unterschrift der Fig. 10 zu lesen.

Zur Kristallplastizität. IV.

Weitere Begründung des dynamischen Plastizitätsgesetzes.

Von **E. Orowan** in Budapest.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1935.)

Es wird gezeigt, daß die Streckgrenze von der während des Versuchs stattfindenden Erholung praktisch nicht beeinflußt wird, so daß ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit nicht auf statischer Grundlage als Erholungseffekt gedeutet werden kann. Insbesondere ist ihre Geschwindigkeitsabhängigkeit *gleichbedeutend mit dem Bestehen eines dynamischen Plastizitätsgesetzes.* — Fließkurven von Zinkkristallen werden mitgeteilt, die erstens im Sinne der Beckerschen Formel eine äußerst starke Temperaturabhängigkeit zeigen und zweitens die dynamische Natur des Verformungsgesetzes unmittelbar erkennen lassen. — Die elastische Nachwirkung verläuft in den bekannten Fällen viel zu schnell, als daß eine statische Erklärung mit Hilfe der Erholung möglich wäre.

I. Einleitung.

1. In der zweiten Mitteilung dieser Reihe[1]) ist gezeigt worden, daß die übliche „statische" Auffassung des plastischen Gleitens, d. h. die Annahme eines physikalisch-funktionellen Zusammenhanges

$$\sigma = \sigma(x) \tag{1}$$

zwischen Abgleitung x und im Gleitsystem wirkender Schubspannung σ *zu größenordnungsmäßigen Diskrepanzen mit der Erfahrung führt.* Statt der Abgleitung selbst muß vielmehr *ihr zeitlicher Differentialquotient, die Gleitgeschwindigkeit* $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ diejenige Größe sein, die von der Schubspannung in unmittelbarer Weise bestimmt wird[2]):

$$\sigma = \sigma\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right). \tag{2}$$

Ein solches Verformungsgesetz wurde kurz *dynamisch* genannt, zum Unterschied vom *statischen* Gesetz (1).

---

[1]) Die drei bisherigen Mitteilungen ZS. f. Phys. **89**, 605, 614, 634, 1934, werden im folgenden Z. K. I., Z. K. II. und Z. K. III. genannt. — [2]) Von der Möglichkeit, daß auch höhere Ableitungen von x eine Rolle spielen, können wir absehen. — Außerdem haben wir in (2) die zeitliche und räumliche Inhomogenität des Gleitvorganges (sprunghafte Gleitung, Gleitpaketbildung) unberücksichtigt gelassen; diese spiegeln individuelle Eigenschaften (Fehler) des Kristalls wider, die sich natürlich durch allgemeine Formeln nicht wiedergeben lassen. — $\sigma(x)$, $\sigma(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)$ usw. werden im folgenden nur als Abhängigkeitssymbole gebraucht; $\sigma(\,)$ bedeutet also nicht immer dieselbe Funktion.

Soll auch die Verfestigung (also die Beschädigung des Kristalls im Laufe der Verformung) berücksichtigt werden, so muß man $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ außer von σ noch vom augenblicklichen „Gesundheitszustand" des Kristalls abhängen lassen; nimmt man an, daß dieser durch einen einzigen Parameter b beschrieben werden kann, so kommt man (bei Andeutung der Temperaturabhängigkeit) zu einer Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = f(\sigma, b, T). \tag{3}$$

Würde b (was in grober Annäherung der Fall sein dürfte) nur von x (und außerdem von T) abhängen — die Erholung sei nicht berücksichtigt —, so hätte man eine Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = f(\sigma, x, T). \tag{4}$$

Strenggenommen muß aber die *differentielle Zunahme* von b dem Abgleitungsdifferential $\mathrm{d}x$ proportional gesetzt werden; der Proportionalitätsfaktor kann dann von den Zustandsgrößen σ, b und T abhängen (wobei man natürlich statt σ auch $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ benutzen kann):

$$\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}t} = g(\sigma, b, T) \cdot \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{5}$$

oder, mit (3):

$$\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}t} = g(\sigma, b, T) \cdot f(\sigma, b, T). \tag{6}$$

Die Art der Belastung (Konstruktion des Dehnungsapparates) bestimmt entweder σ oder x als Zeitfunktion, oder sie ergibt eine Gleichung zwischen σ, x und t (vgl. Z. K. II., § 8B). Das durch (3) und (6) gegebene System von Differentialgleichungen reicht also zur Berechnung der Verformung aus (homogene Verformung vorausgesetzt; die wirkliche, inhomogene Verformung eines makroskopischen Kristalls würde man durch Berücksichtigung der anfänglich vorhandenen Fehler verschiedener Art erhalten).

2. Das Verhältnis zwischen statischer und dynamischer Auffassung läßt sich besonders klar überblicken an Hand einer engen Analogie mit dem Verhältnis zwischen Aristotelischer und Galilei-Newtonscher Dynamik. Die Grundgleichung Newtons,

$$X = m \cdot \frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2}, \tag{7a}$$

unterscheidet sich von der Aristotelischen,

$$X = k \cdot \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}, \tag{7b}$$

— ebenso wie die „dynamische" Gleichung (2) von der „statischen" (1) — dadurch, daß sie als Differentialgleichung in der Zeit *um Eins höherer Ordnung ist.*

Daß an Stelle der richtigen $\frac{\text{Newtonschen Gleichung}}{\text{dynamischen Plastizitätsgleichung}}$ geschichtlich zuerst die $\frac{\text{Aristotelische Dynamik}}{\text{statische Auffassung der Plastizität}}$ entstanden ist, liegt daran, daß $\frac{\text{irdische Bewegungen mit Reibung}}{\text{plastische Gleitvorgänge mit Verfestigung}}$ verbunden sind. Wegen der auftretenden Reibung wird die wirkliche Bewegung dargestellt durch eine Gleichung

$$X = m \cdot \frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + R\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right) = X\left(\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2}, \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right), \tag{8}$$

während die plastische Gleitung wegen der Verfestigung etwa durch eine Beziehung

$$\sigma = \sigma\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}, x\right) \tag{9}$$

beschrieben wird. Im Grenzfall sehr großer Reibung, z. B. bei der Bewegung eines kleinen Körperchens in einer sehr zähen Flüssigkeit, wird die Geschwindigkeit praktisch eine Funktion der treibenden Kraft allein und die Bewegung gehorcht einem Aristotelischen Gesetz $X = X(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)$. Entsprechend hängt bei sehr hoher Verfestigung die Abgleitung praktisch nur von der Schubspannung ab, wie es in Z. K. II., S. 631, gezeigt wurde; die Verformung gehorcht dann quasi einem statischen Gesetz $\sigma = \sigma(x)$. *In den Grenzfällen* $\frac{\textit{hoher Reibung}}{\textit{hoher Verfestigung}}$ *hat also die* $\frac{\textit{Aristotelische Dynamik}}{\textit{statische Plastizitätsauffassung}}$ *das Grundgesetz der* $\frac{\textit{Bewegung}}{\textit{plastischen Gleitung}}$ *in seiner reinen Form erblickt* — wobei diese Grenzfälle offensichtlich wegen ihrer größeren mathematischen Einfachheit bevorzugt worden sind.

Ist nun die Reibung klein, dann treten merkliche Trägheitseffekte ($\mathrm{d}^2x/\mathrm{d}t^2 \neq 0$ trotz $X = \text{const}$) auf, die die Aristotelische Dynamik durch gekünstelte, quantitativ undurchführbare Hilfshypothesen („Luftwirbelungen") erklären wollte[1]). Analog treten auch bei kleiner Verfestigung merkliche Fließerscheinungen auf ($\mathrm{d}x/\mathrm{d}t \neq 0$ trotz $= \text{const}$), die die statische Auffassung als Erholungseffekte deuten wollte[2]), während in Wirklichkeit die Erholungsgeschwindigkeit oft um viele Zehnerpotenzen kleiner ist, als es hierfür erforderlich wäre (vgl. Z. K. II. sowie weiter unten).

Demgegenüber sieht das Galilei-Newtonsche Grundgesetz der Mechanik von den als unwesentlich erkannten Reibungswirkungen ab; man kann sie hinterher durch die Einführung von Reibungskräften berücksichtigen, wie es in Gleichung (8) getan ist. Ebenso erhält man ein „dynamisches" Grundgesetz des plastischen Gleitens (z. B. die Beckersche Formel), indem man *von der als unwesentlich erkannten Verfestigung absieht*; man kann ihr dann hinterher auf eine Weise Rechnung tragen, wie es Gleichung (9) andeutet.

---

[1]) Vgl. z. B. E. Mach, Die Mechanik in ihrer Entwicklung, S. 117, 7. Aufl., Leipzig 1912. — [2]) Vgl. E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität, S. 167ff. u. 292. Berlin, Jul. Springer, 1935.

Bei diesem Lichte besehen stellt die Tatsache, daß die Beckersche Formel die Verfestigung nicht als wesentlichen Bestandteil enthält [1]), eine charakteristische Eigenschaft jeder richtigen (d. h. dynamischen) Formel dar. Vom *praktischen Gesichtspunkt* ist das übrigens nicht nur kein Mangel, sondern ein ganz besonderer Vorzug, weil die Verfestigung noch mehr als die Reibung eine höchst komplizierte und theoretisch schwer zu erfassende Erscheinung zu sein scheint; wäre das Verständnis der Kristallplastizität gemäß der statischen Auffassung an die theoretische Beherrschung der Verfestigung gebunden, so wäre die Lage ziemlich hoffnungslos. Zum Glück ist aber die Verfestigung nur eine prinzipiell unwesentliche Begleiterscheinung des plastischen Gleitens; ihre Theorie ist zum Verständnis der Kristallplastizität zunächst nicht wichtiger als die Theorie der Reibung für die Galilei-Newtonsche Dynamik. Die nächste Aufgabe besteht also weniger darin, die Verfestigung theoretisch-quantitativ zu erklären, als vielmehr darin, sie nach Möglichkeit theoretisch und experimentell zu eliminieren, um auf diese Weise die Erscheinungen des Gleitens in reiner Form zu erhalten.

Mit Rücksicht auf die grundlegende Bedeutung der Alternative: statisch oder dynamisch, sowie an die in der Kristallplastizität bisher ungewohnten Anforderungen, die die Entscheidung dieser Alternative an die Exaktheit der Betrachtung stellt, sollen im folgenden einige weitere — teils neue, teils bereits bekannte — Tatsachen diskutiert und mit ihrer Hilfe neue Beweise für die dynamische Natur des plastischen Gleitens gegeben werden.

II. Die Abhängigkeit der Streckgrenze von der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit.

3. Die dynamische Auffassung führt in natürlicher Weise zu einer Abhängigkeit der Streckgrenze von der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit; legt man insbesondere die Beckersche Formel zugrunde, so erhält man eine — soweit es die vorliegenden experimentellen Anhaltspunkte zu beurteilen gestatten — quantitativ befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung (für die Temperaturabhängigkeit siehe Z. K. I., S. 610ff.; für die Geschwindigkeitsabhängigkeit ebenda S. 609).

Vor der dynamischen Erklärung dieser Effekte ist versucht worden, sie auf Grundlage der statischen Auffassung qualitativ zu deuten [2]) als Folge einer während des Versuchs stattfindenden Erholung, deren Ausmaß ja von der Temperatur und der Belastungsgeschwindigkeit abhängen muß. Im folgenden soll jedoch gezeigt werden, daß die Streckgrenze (falls sie

---

[1]) Obwohl man die Verfestigung in ihr organisch berücksichtigen kann; vgl. Z. K. II., S. 625 und besonders W. G. Burgers u. J. M. Burgers, Kap. V in First Report on Viscosity and Plasticity [Verh. Kon. Akad. Amsterdam (I) **15**, Nr. 3, 1935]; ferner W. G. Burgers u. J. M. Burgers, Nature **135**, 960, 1935. — [2]) Vgl. E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität, S. 167ff.

nur hinreichend scharf ausgeprägt ist) von der Erholung *überhaupt nicht beeinflußt wird*. Die Wirkung der während des Versuchs stattfindenden Erholung könnte nämlich nur in einer (nichthomogenen) *Scherung* der „Verfestigungskurve" bestehen: die zu einer bestimmten Schubspannung gehörende Abgleitung wird dabei um einen Relativbetrag vergrößert, der in stetiger Weise mit der Schubspannung zunimmt. Die Ordinaten von Knickpunkten der ursprünglichen „Verfestigungskurve" bleiben bei dieser Transformation ungeändert und damit auch der Betrag der kritischen Schubspannung, die ja definitionsgemäß die Ordinate einer besonders scharf gekrümmten Stelle der Kurve ist.

4. Zunächst kann man ohne jede Rechnung einsehen, daß die Erholung während des Versuchs schon deshalb keine gesetzmäßige Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Streckgrenze ergeben könnte,

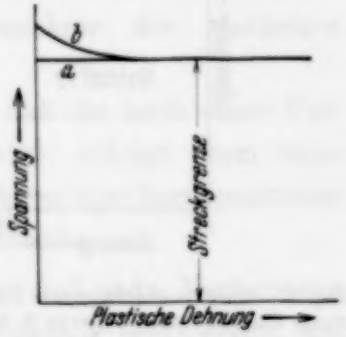


Fig. 1. Schematische Darstellung von Dehnungskurven mit endlicher Elastizitätsgrenze, die verschiedenen (durch die Vorgeschichte bestimmten) Zuständen desselben Kristalls entsprechen. Trotz verschiedener Elastizitätsgrenze (die bei der Kurve b sogar oberhalb der Streckgrenze liegt) streben beide Kurven derselben Streckgrenze zu.

weil die der Streckgrenze vorangehende Verformung und damit auch der Betrag der Erholung von Kristall zu Kristall, ja sogar von Versuch zu Versuch (mit demselben Kristall) äußerst stark schwankt und *oft überhaupt fehlt*. Zwar schienen die Beobachtungen lange Zeit hindurch darauf hinzuweisen, daß es eine von Null verschiedene Elastizitätsgrenze nicht gibt; d. h. daß jede noch so kleine Spannung Spuren plastischer Deformation hinterläßt. Neuerdings wurden aber Fälle gefunden[1]), in denen einzelne Kristalle (Zinkkristalle mit stark sprunghafter Dehnung) unterhalb einer gewissen Belastung *nicht die geringste Andeutung plastischer Deformation gezeigt haben*: das Gleiten setzte ganz plötzlich mit großer Geschwindigkeit ein bei einer Schubspannung, die für verschiedene Kristallindividuen und auch bei verschiedenen Versuchen mit einem und demselben Kristall ganz verschieden sein konnte und deshalb nicht eine Elastizitätsgrenze des Kristallmaterials, sondern nur die des Kristallindividuums in seinem augenblicklichen Zustande darstellt. Je nachdem diese Elastizitätsgrenze gleich

[1]) Z. K. III., § 12.

oder größer als die Streckgrenze des Kristalls ist, erhält man die Kurventypen *a* bzw. *b* (Fig. 1); die Streckgrenze bleibt nahe konstant. Fig. 2 zeigt zwei aufeinanderfolgende Versuche an einem Zinkkristall; sie entstammen, ebenso wie alle im folgenden mitgeteilten neuen Versuche, aus der in Z. K. III. ausführlich beschriebenen Untersuchung. Kurve 6 ist entstanden, nachdem sich der Kristall nach einem Versuch mit großen Sprüngen 48 Stunden bei Zimmertemperatur erholt hat; sie zeigt eine hoch über der Streckgrenze liegende scharfe Elastizitätsgrenze. Der Spannungsabfall zwischen Elastizitäts- und Streckgrenze — man könnte ihn

Fig. 2. Aufeinanderfolgende Dehnungskurven eines Zinkkristalls. Kurve 6 hat eine oberhalb der Streckgrenze liegende scharfe Elastizitätsgrenze, Kurve 7 keine ausgeprägte Elastizitätsgrenze. Kurve 6 strebt von oben, Kurve 7 von unten etwa derselben Streckgrenze an.

Fig. 3. Dehnungskurven eines Zinkkristalls. Kurve 6 bei Zimmertemperatur, Kurve 7 bei 220° C aufgenommen. Normale Temperaturabhängigkeit, obwohl dem Erreichen der „Streckgrenze" keine Dehnung und deshalb keine Erholung vorangeht.

eine *negative Verfestigung* nennen — rührt *nicht* von einer Gitterdrehung her; abgesehen davon, daß die Dehnung merklich gleichmäßig auf den Kristall verteilt war und während des ganzen Versuchs weniger als 1% betrug, hat sich der ganze Spannungsabfall in 1 bis 2 Sekunden abgespielt, so daß es sich offenbar um eine Labilitätserscheinung (sprunghafte Gleitung) handelt. Kurve 7, die nach einer Zimmertemperaturerholung von 3 Stunden 30 Minuten aufgenommen wurde, entspricht dagegen ganz dem gewohnten Typus einer Verfestigungskurve mit allmählich anwachsender Abgleitung; trotzdem stimmt die Streckgrenze in beiden Fällen praktisch überein.

Diese Versuche zeigen, daß die der Streckgrenze vorangehende Verformung eine *außerordentlich empfindliche* Eigenschaft des augenblicklichen Kristallzustandes darstellt. Ist sie insbesondere Null, so erscheint *eine Beeinflussung der Streckgrenze durch die Erholung während des Versuchs ausgeschlossen*; die Streckgrenzen solcher Kristalle dürften also nach der

statischen Erholungshypothese keine Temperatur- oder Geschwindigkeitsabhängigkeit zeigen. Fig. 3 stellt nun das Verhalten eines derartigen Kristalls dar; nach der sprunghaften Dehnungskurve 6 (Zimmertemperatur) setzt die Gleitung bei 202° C ohne vorherige Dehnungsspuren plötzlich ein und verläuft bei konstanter Spannung, die der hohen Temperatur entsprechend erniedrigt ist, obwohl vor Erreichen der Streckgrenze keine Verformung, keine Verfestigung und also auch keine Erholung stattfinden konnte.

5. Nun wollen wir in diesem Paragraphen die statische Auffassung *versuchsweise als gültig voraussetzen* und auf ihrer Grundlage die Änderung der „Verfestigungskurve" unter dem Einfluß gleichzeitiger Erholung berechnen.

Wir machen also folgende Annahmen:

a) Zu jeder Abgleitung x soll bei Abwesenheit der Erholung eine bestimmte Schubfestigkeit σ gehören, deren Überschreitung notwendig ist, wenn weitere Gleitung erfolgen soll (Grundannahme der statischen Auffassung).

b) Die Wirkung der Erholung bestehe darin, daß die nach einer Verformung erhöhte Schubfestigkeit herabgesetzt wird; erfolgt dann neue Verformung, so wird die *ursprüngliche Verfestigungskurve* vom herabgesetzten Wert der Schubfestigkeit ausgehend wieder durchlaufen.

Die Annahme b) entspricht der Vorstellung, daß jede Verformung einen bestimmten „Beschädigungszustand" des Kristalls herbeiführt und damit eine entsprechende Erhöhung der Schubfestigkeit erzeugt; bei der Erholung kommt der Kristall in einen Zustand, der einem *niedrigeren Verformungsgrad entspricht* und durch einen früheren Punkt der Verfestigungskurve dargestellt wird[1]).

Sei σ^* die Schubfestigkeit des unverformten Kristalls (also gleichzeitig ihre Elastizitätsgrenze); sie könnte auch 0 sein. Steigt sie nach einer bestimmten Verformung auf σ, so ist $\sigma - \sigma^*$ der Betrag der Verfestigung. Wird der Kristall einer Erholung unterworfen, so verschwindet je Zeiteinheit der Bruchteil η der Verfestigung; η ist die (äußerst stark temperaturabhängige) *relative Erholungsgeschwindigkeit*. In der Zeit dt ändert sich also die Schubfestigkeit infolge der Erholung um

$$(d\sigma)_e = -\eta \cdot (\sigma - \sigma^*) \cdot dt. \tag{10}$$

[1]) Mit anderen Worten, wir machen die näherungsweise wohl sicher erfüllte Annahme, daß die Gesamtheit aller möglichen Beschädigungszustände in ihrer Auswirkung auf das plastische Verhalten des Kristalls eine *eindimensionale* Mannigfaltigkeit bildet (dargestellt z. B. durch die Werte der Festigkeit σ).

Findet gleichzeitig weitere Gleitung um den Betrag $\mathrm{d}x$ statt, so steigt die Schubfestigkeit infolge der Verfestigung um

$$(\mathrm{d}\sigma)_v = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}x} \cdot \mathrm{d}x = \beta(\sigma)\,\mathrm{d}x; \tag{11}$$

$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}x = \beta(\sigma)$ ist die Tangente des Neigungswinkels der Verfestigungskurve, die als Funktion der Ordinate σ ausgedrückt werden soll; sie ist erfahrungsgemäß nach Überschreitung der Streckgrenze oft nahe konstant und wird dann „Verfestigungskoeffizient" genannt.

Die resultierende Zunahme der Schubfestigkeit ist also

$$(\mathrm{d}\sigma)_v + (\mathrm{d}\sigma)_e = \beta(\sigma) \cdot \mathrm{d}x - \eta \cdot (\sigma - \sigma^*)\,\mathrm{d}t. \tag{12}$$

Sei nun

$$\sigma = \sigma(t) \tag{13}$$

die von der Belastung erzeugte *Schubbeanspruchung*; $\sigma(t)$ ist also eine weitgehend willkürliche, durch die Konstruktion und Betriebsweise des Dehnungsapparates gegebene Funktion. Die von außen aufgedrückte Schubspannung nimmt in der Zeit $\mathrm{d}t$ um

$$(\mathrm{d}\sigma)_b = \frac{\mathrm{d}\sigma(t)}{\mathrm{d}t} \cdot \mathrm{d}t = \sigma' \cdot \mathrm{d}t \tag{14}$$

zu; sie muß nach dem Grundprinzip der statischen Auffassung begleitet sein von einer ebensogroßen Zunahme der Schubfestigkeit. Wir haben also

$$(\mathrm{d}\sigma)_v + (\mathrm{d}\sigma)_e = (\mathrm{d}\sigma)_b \tag{15}$$

oder nach (12)[1])

$$\beta(\sigma)\,\mathrm{d}x - \eta \cdot (\sigma - \sigma^*)\,\mathrm{d}t = \mathrm{d}\sigma = \sigma' \cdot \mathrm{d}t. \tag{16}$$

---

[1]) Es wäre nicht korrekt, Gleichung (16) als vollständiges Differential zu schreiben (vgl. Z. K. II., S. 617) in der Form:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x} \cdot \mathrm{d}x + \frac{\partial\sigma}{\partial t} \cdot \mathrm{d}t = \mathrm{d}\sigma,$$

wo $\partial\sigma/\partial x$ den Verfestigungskoeffizienten β und $\partial\sigma/\partial t$ die Erholungsgeschwindigkeit $\eta \cdot (\sigma - \sigma^*)$ bedeuten soll. Wäre diese Schreibweise sinnvoll, so dürfte die Festigkeitszunahme $\mathrm{d}\sigma$ nur vom Zuwachs der Abgleitung x und der Erholungszeit abhängen, nicht aber von der Reihenfolge dieser Ereignisse. Nun erhält man aber z. B. durch 100%ige Dehnung und anschließende einjährige Erholung einen ganz anderen Effekt, als wenn man den Kristall *zuerst* einjähriger Erholung unterwerfen und *dann* um 100% dehnen würde!

Da zwischen Spannung und Zeit stets die Beziehung (13) besteht, kann man $\mathrm{d}t$ ersetzen durch $\mathrm{d}\sigma/\sigma'$, wobei nun σ' als Funktion von σ geschrieben wird. Dann entsteht

$$\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\beta(\sigma)} + \frac{\eta \cdot (\sigma - \sigma^*)}{\beta(\sigma) \cdot \sigma'(\sigma)} \cdot \mathrm{d}\sigma \tag{17}$$

oder, integriert,

$$x = \int_{\sigma^*}^{\sigma} \frac{\mathrm{d}\sigma}{\beta(\sigma)} + \int_{\sigma^*}^{\sigma} \frac{\eta \cdot (\sigma - \sigma^*)}{\beta(\sigma) \cdot \sigma'(\sigma)} \cdot \mathrm{d}\sigma. \tag{18}$$

Wegen (11) stellt das erste Integral diejenige Abgleitung dar, welche die Schubspannung σ ohne Mitwirkung der Erholung erzeugen würde. Die Wirkung der Erholung besteht also darin, daß die zu σ gehörende Abgleitung um das zweite Integral vergrößert wird. Eine anschauliche Interpretation des zweiten Integrals können wir folgenderweise erhalten.

Ist die Schubbeanspruchung des Kristalls *konstant* ($\sigma' = 0$), so lautet Gleichung (16):

$$\beta(\sigma) \cdot \mathrm{d}x - \eta \cdot (\sigma - \sigma^*) \cdot \mathrm{d}t = 0. \tag{16a}$$

Es entsteht also ein „Erholungsfließen", dessen Gleitgeschwindigkeit gegeben ist durch

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{\eta \cdot (\sigma - \sigma^*)}{\beta(\sigma)}. \tag{19}$$

Ein Vergleich mit dem zweiten Glied rechts in (17) unter Berücksichtigung von $\mathrm{d}\sigma/\sigma' = \mathrm{d}t$ zeigt, daß (17) folgende Aussage darstellt: Wächst die Schubbeanspruchung in der Zeit $\mathrm{d}t$ von σ bis $\sigma + \mathrm{d}\sigma$, so entsteht dabei eine Abgleitung, die sich additiv zusammensetzt

a) aus einem Anteil, der einer Spannungserhöhung um $\mathrm{d}\sigma$ *ohne Mitwirkung der Erholung* entspricht, und

b) aus einem Anteil, der den Betrag des *Erholungsfließens* darstellt unter der konstanten Spannung σ während der Zeit $\mathrm{d}t = \mathrm{d}\sigma/\sigma'$, die zur Erhöhung der Spannung um $\mathrm{d}\sigma$ gebraucht worden ist.

Gleichung (17) kann man auch so schreiben:

$$\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\beta(\sigma)} \left[1 + \frac{\eta \cdot (\sigma - \sigma^*)}{\sigma'}\right]. \tag{17a}$$

Das heißt: *Aus der ursprünglichen „Verfestigungskurve" erhält man die Kurve mit Erholung, indem man die x-Komponente jedes Linienelementes* ($\mathrm{d}x$, $\mathrm{d}\sigma$) *einer Dehnung vom relativen Betrag*

$$\frac{\eta \cdot (\sigma - \sigma^*)}{\sigma'}$$

unterwirft.

Die Erholungskurve entsteht also durch eine (im allgemeinen nichthomogene) *Scherung* in Richtung der x-Achse. Hierbei bleibt die Ordinate eines *Knickpunktes* konstant; hatte ferner die ursprüngliche Kurve zwischen σ und $\sigma + \Delta\sigma$ eine scharfe Krümmung, so wird auch die gescherte Kurve *im selben Spannungsintervall* eine entsprechende scharfe Krümmung besitzen. *Die Wirkung der Erholung besteht also in einer Transformation der Verfestigungskurve, die die Streckgrenze (falls sie nur hinreichend scharf ausgeprägt ist) invariant läßt. Aus diesem Grunde ist eine Erklärung der Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Streckgrenze auf statischer Grundlage mit Hilfe der Erholung prinzipiell nicht möglich.*

6. Um eine konkretere Vorstellung mit der Transformation (17) bzw. (17a) verbinden zu können, nehmen wir an, daß die Schubbeanspruchung proportional der Zeit anwächst, wie es bei der Belastung durch Zufließenlassen von Flüssigkeit oder Schrot und unter Umständen annähernd auch beim *Schopper*-Apparat der Fall ist; dann wird $\sigma' = \text{const}$. Ferner sei $\eta = \text{const}$; schließlich setzen wir zur Abkürzung

$$\sigma - \sigma^* = s. \tag{20}$$

Fragen wir nun nach der Transformation eines *geradlinigen Teiles* ($\beta = \text{const}$) der Verfestigungskurve. Das zweite Integral in (18) lautet:

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\eta\,(\sigma - \sigma^*)}{\beta\,(\sigma)\cdot\sigma'\,(\sigma)}\,\mathrm{d}\,\sigma = \frac{\eta}{\beta\cdot\sigma'}\int_{s_1}^{s_2} s\,\mathrm{d}\,s = \frac{\eta}{2\beta\,\sigma'}\cdot\,(s_2^2 - s_1^2).$$

Geradlinige Stücke der Verfestigungskurve erleiden also eine Scherung, deren resultierende Verrückung mit dem Quadrat des Spannungsüberschusses über der Elastizitätsgrenze zunimmt.

Nun soll berechnet werden, wie groß der numerische Wert dieser Scherung in einem konkreten Fall wäre. Wir nehmen an, die plastische Abgleitung sei von der Elastizitätsgrenze bis zur Streckgrenze proportional dem Spannungsüberschuß $\sigma - \sigma^* = s$; es sei also $\beta = \text{const}$. Dann lautet (18):

$$x = \int_0^s \frac{\mathrm{d}\,s}{\beta} + \frac{\eta}{\beta\,\sigma'}\cdot\int_0^s s\cdot\mathrm{d}\,s = \frac{s}{\beta}\left(1 + \frac{\eta\cdot s}{2\,\sigma'}\right). \tag{18a}$$

Die plastische Abgleitung beim Erreichen der kritischen Schubspannung $\sigma_k = \sigma^* + s_k$ beträgt also nach dem oben Gesagten *ohne* Beteiligung der Erholung:

$$x_k = \frac{s_k}{\beta},$$

und *mit* Berücksichtigung der Erholung:

$$x_{k,e} = \frac{s_k}{\beta}\left(1 + \frac{\eta \cdot s_k}{2\sigma'}\right) = x_k \cdot \left(1 + \frac{\eta \cdot s_k}{2\sigma'}\right).$$

Wir fragen nach dem Verhältnis

$$\frac{x_{k,e}}{x_k} = 1 + \frac{\eta \cdot s_k}{2\sigma'}.$$

s_k/σ' ist offenbar die bis zum Erreichen der Streckgrenze benötigte Zeit t_k, vom Erreichen der Elastizitätsgrenze an gerechnet; wir setzen $t_k = 5$ sec, entsprechend den Größenordnungen bei einer Versuchsreihe von Boas und Schmid[1]) an Cadmiumkristallen[2]). Was den Betrag von η betrifft, so liegen Messungen der Gleiterholungsgeschwindigkeit an Zinn, Wismut und Zink vor[3]); die bei Zink verwendete Methode ist nicht einwandfrei[4]), so daß nur die Messungen an Zinn und Wismut zur Verfügung stehen. Diese Metalle haben einen niedrigeren Schmelzpunkt und daher eine höhere Erholungsgeschwindigkeit als Cadmium, so daß die Verwendung ihrer η-Werte zu einem größeren Erholungseffekt führt, als es bei Cadmium der Fall wäre. Nach Haase und Schmid erfolgt 50%ige Erholung sowohl bei Sn als auch bei Bi bei Zimmertemperatur in etwa 20 Stunden; es ist also ungefähr

$$\eta = \frac{0{,}5}{20 \cdot 3600} = 7 \cdot 10^{-6}\ \text{sec}^{-1},$$

damit wird

$$\frac{x_{k,e}}{x_k} = 1 + \frac{7 \cdot 10^{-6} \cdot 5}{2} = 1{,}0000175.$$

Die Beeinflussung der Verfestigungskurve durch die Erholung ist also bei Zimmertemperatur selbst bei den niedrigstschmelzenden technischen Metallen noch um mindestens drei bis vier Zehnerfaktoren kleiner, als es zur Nachweisbarkeit nötig wäre.

7. In den beiden vorhergehenden Paragraphen haben wir gesehen,

a) daß die Streckgrenze durch die Erholung während des Versuchs *gar nicht beeinflußt wird*;

b) daß auch die sonstige Beeinflussung der Verfestigungskurve bei *Zimmertemperatur* selbst bei den niedrigstschmelzenden technischen Metallen praktisch unmerklich ist.

---

[1]) W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **61**, 775, 1930 oberste Kurve in Fig. 6. — [2]) Diese Versuche mit hoher Belastungsgeschwindigkeit können wir mit vollem Recht zu unserer Abschätzung verwenden, da bei ihnen die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze sogar besonders stark ist. — [3]) O. Haase u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **33**, 413, 1925. — [4]) Z. K. II., S. 631 u. 632.

Nun soll noch gezeigt werden, daß *die Temperaturabhängigkeit der Erholungseffekte von der Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze völlig verschieden ist.*

Die Erholungsgeschwindigkeit besitzt, als eine Art chemischer Reaktion, eine äußerst scharfe Temperaturabhängigkeit. So beträgt nach den Messungen von Haase und Schmid (l. c.) die zu einer 50%igen Erholung von Zinnkristallen nötige Zeit bei 20° C etwa 20 Stunden, bei 40° C 7 bis 8 Minuten und bei 80° etwas über eine Minute. Für Wismutkristalle betragen die entsprechenden Zeiten bei 20° etwa 20 Stunden und bei 80° 10 Minuten. Es liegt nahe, die Erholungsgeschwindigkeit η in roher Annäherung durch eine Formel

$$\eta = C \cdot e^{-\frac{A}{kT}} \tag{21}$$

darzustellen; der bei Zinn gemessene dritte Versuchspunkt fügt sich zwar nicht gut in diese Kurve, doch liegt die Abweichung möglicherweise innerhalb der Unsicherheit der Messung. Berechnet man die Funktion (21) aus den bei 20° und bei 80° für Zinn gemessenen Werten, so ergibt sich, daß die zur 50%igen Erholung nötige Zeit bei — 20° etwa *zwei Jahre*, bei + 150° dagegen *zwei Zehntelsekunden* beträgt!

Diese außerordentlich steile Temperaturabhängigkeit wurde neuerdings von Tammann und Dreyer[1]) auch bei der Erholung der Kugeldruckhärte und der elektrischen Leitfähigkeit von verformtem technischem Zink festgestellt.

Man kann also sagen, daß *selbst bei den niedrigschmelzenden Metallen Zinn, Wismut, Zink, Cadmium u. ä. innerhalb der üblichen Versuchsdauer unter 0° keine wesentliche, unter — 20° keine merkliche Erholung stattfinden kann; bei höheren Temperaturen (z. B. von 100 bis 150° C aufwärts) befindet sich dagegen der Kristall praktisch immer in vollständig erholtem Zustande.* Wäre also die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze die Folge eines Erholungseffektes (was nach 5. prinzipiell unmöglich ist), so müßte sie ungefähr den in Fig. 4 skizzierten Verlauf zeigen. Bei tieferen Temperaturen bis über die Zimmertemperatur hinaus (Intervall A) ist die Erholung während des Versuchs unbedeutend; die Streckgrenze müßte also *konstant* und insbesondere *von der Belastungsgeschwindigkeit unabhängig sein.* Von etwa 100 bis 150° aufwärts ist dagegen praktisch keine Verfestigung mehr vorhanden, so daß die Streckgrenze wiederum konstant und geschwindigkeitsunabhängig sein müßte (Intervall C); ist speziell die

[1]) G. Tammann u. K. L. Dreyer, Ann. d. Phys. (5) **19**, 680, 1934.

oben mit σ^* bezeichnete Elastizitätsgrenze in unverformtem Zustande Null, so müßte *auch die Streckgrenze im Temperaturintervall C Null sein.*

Erholungseffekte können also nur in dem engen Temperaturintervall B eine Temperaturabhängigkeit der Verfestigungskurve (nicht aber der Streckgrenze) ergeben.

In Wirklichkeit hat nun die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze einen ganz anderen, nämlich den in Fig. 4 gestrichelt gezeichneten Verlauf;

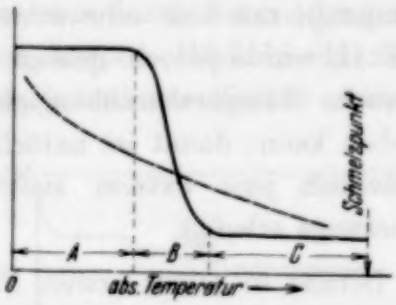


Fig. 4. Die voll ausgezogene Kurve stellt die zu erwartende Temperaturabhängigkeit eines Erholungseffektes dar. Die gestrichelte Kurve ist demgegenüber die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze von Zn und Cd.

folglich kann sie schon aus diesem Grunde nicht auf Erholungswirkungen zurückgeführt werden. *Die Kristallplastizität ist also kein „athermischer" Vorgang, der nur durch die Überlagerung der Erholung eine scheinbare Temperaturabhängigkeit erhält; sie besitzt vielmehr eine wesentliche eigene Temperaturabhängigkeit.*

8. Nachdem die Erholungshypothese der Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verfestigungskurve gescheitert ist, könnte man noch versuchen, die statische Auffassung wenigstens formal dadurch zu retten, daß man von einer *nicht erholungsbedingten Temperaturabhängigkeit der Verfestigungskurve* sprechen würde. Diese Ausflucht verschwindet aber, sobald man die *Geschwindigkeitsabhängigkeit* ins Auge faßt. Würde man nämlich in analoger Weise von einer Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verfestigungskurve reden[1]), so wäre das nur ein anderer Ausdruck dafür, daß die Kristallplastizität einem dynamischen Gesetz gehorcht. Die Tatsache, daß die Verfestigungskurve und insbesondere auch die Streckgrenze von der Belastungsgeschwindigkeit abhängt auch in solchen Temperaturgebieten, in denen die Erholung nicht merklich ist, bedeutet also *einen unmittelbaren Beweis dafür, daß das Grundgesetz des plastischen Gleitens dynamischer Natur ist.*

III. Die Temperaturabhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit.

9. Nachdem die dynamische Natur des Plastizitätsgesetzes mit Sicherheit festgestellt ist, fragt es sich, welche konkrete Form dieses Gesetz besitzt?

[1]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **93**, 167, 1935, Absatz 1.

Wird insbesondere das einzige bisher vorgeschlagene und außerdem theoretisch wohlbegründete dynamische Gesetz, die Beckersche Formel, von der Erfahrung bestätigt oder nicht?

Die hervorstechendste Eigenschaft der Beckerschen Formel ist die äußerst steile exponentielle Temperaturabhängigkeit, die sie für die Gleitgeschwindigkeit verlangt. Sie ist deshalb so überraschend, weil die üblicherweise untersuchte plastische Größe, die Streckgrenze (kritische Schubspannung), nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit besitzt. In Z. K. II. wurde jedoch gezeigt, daß die Beckersche Formel auch die schwache Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze quantitativ richtig ergeben kann; damit ist natürlich die Frage, ob die Gleitgeschwindigkeit tatsächlich jene extrem steile Temperaturabhängigkeit besitzt, noch keineswegs erledigt.

Bereits in seiner ersten Plastizitätsarbeit[1]) hat Becker die Fließgeschwindigkeit von Wolframkristallen untersucht und dabei die von seiner Formel verlangte steile Temperaturabhängigkeit feststellen können. Die Zurückführung dieses Resultates auf Erholungseffekte[2]) ist nicht möglich, da die Erholungsgeschwindigkeit von Wolfram in dem von Becker untersuchten Temperaturintervall (20 bis 57° C) sicher *um einige Dutzend Zehnerfaktoren* hinter der Beobachtbarkeit zurückbleibt (vgl. das in 7. über die Temperaturabhängigkeit der Erholung Gesagte; stärkere Erholung beginnt bei Wolfram um 2000° herum).

Während die Beckerschen Messungen von dieser Seite her unanfechtbar erscheinen, ist es wegen der Wichtigkeit der Frage dringend notwendig, sie an anderen Stoffen zu wiederholen. Deshalb soll hier eine vereinzelte Versuchsreihe an einem Zinkkristall mitgeteilt werden, obwohl die Versuche (deren Apparatur usw. in Z. K. III. ausführlich beschrieben ist) aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden mußten.

10. Die Fließkurven der Fig. 5 wurden aufgenommen, indem die Spannung durch Drehen der Mikrometerscheibe des Polanyi-Apparates möglichst rasch auf einen bestimmten Betrag gebracht und dann alle 15 Sekunden die Verlängerung des Kristalls an der Fernrohrskale abgelesen wurde. In der Figur bedeutet also die Abszisse die Zeit; die Ordinatendifferenz AB die Verlängerung des Kristalls und die Ordinate BC (entsprechend der Konstruktion des Polanyi-Apparates) die Belastung.

---

[1]) R. Becker, Phys. ZS. **26**, 919, 1925. — [2]) E. Schmid u. W. Boas, Kristallplastizität, S. 292.

Die bei allen Versuchen gleichbleibende Anfangsspannung war so bemessen, daß sie einerseits bei der verwendeten niedrigsten Temperatur schon hinreichende Dehnung ergab, andererseits aber auch bei der höchsten Versuchstemperatur noch durch genügend rasches Drehen der Mikrometerscheibe erreicht werden konnte. Natürlich trat in allen Fällen, besonders bei den höheren Temperaturen, beim Spannen des Kristalls mehr oder weniger reichliche plastische Dehnung auf, bevor noch die Anfangsspannung erreicht wurde; diesem Mangel hätte man nur durch Verwendung eines andersartigen Dehnungsapparates abhelfen können. Daß hierdurch der jeweilige Verfestigungszustand des Kristalls unkontrollierbar war, beeinträchtigt aber die Verwertbarkeit der Ergebnisse nicht wesentlich. Erstens waren nämlich die Verfestigungen an sich sehr klein (die Dehnung je Versuch betrug 0,2 bis 0,8%); zweitens ist jeder folgende Versuch bei höherer Temperatur ausgeführt worden, so daß die Berücksichtigung der zunehmenden Verfestigung eine *noch steilere Temperaturabhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit* ergeben würde.

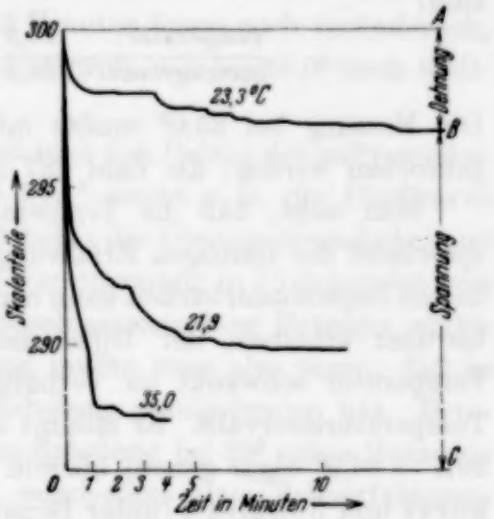


Fig. 5. Fließkurven eines Zinkkristalls bei verschiedenen Temperaturen und übereinstimmender Anfangsspannung.

Da die Fließkurven von Fig. 5 sprunghafte Gleitung zeigen, sollte die Beckersche Formel eigentlich entweder auf die *Sprunghäufigkeit* oder (mit anderem Kerbfaktor und Schwankungsvolumen) auf die *wahre* (mikroskopische) *Gleitgeschwindigkeit* innerhalb eines einzelnen Sprunges angewendet werden (vgl. Z. K. III., S. 637 und 654). Da aber unsere Aufgabe nur darin besteht, die von der Beckerschen Formel verlangte *Größenordnung* der Temperaturabhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit festzustellen, können wir die sprunghaften Fließkurven unbedenklich durch glatt durchgezogene ersetzt denken. Solchen geglätteten Kurven (die in Fig. 5 aus technischen Gründen nicht eingezeichnet sind) wurden die im folgenden benutzten Zahlenwerte entnommen.

11. Man erkennt unmittelbar, daß die Temperaturabhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit dieselbe extreme Steilheit besitzt, wie sie die Beckerschen Messungen an Wolfram zeigen. Sie ist hier sogar noch etwas stärker; vergleichen wir die Gleitgeschwindigkeiten etwa für die Belastung 291

(Skalenteile) bei den Temperaturen 29,1 und 35,0° C, so erhalten wir für ihr Verhältnis

$$\frac{x'_{35,0}}{x'_{29,1}} \simeq 4.$$

Mit sinkender Belastung nimmt die Gleitgeschwindigkeit sehr rasch ab, um bei einer ziemlich scharf angebbaren Spannung praktisch unmerklich zu werden. Diese Spannung ist offenbar die *Streckgrenze* (bzw., in die im Gleitsystem wirkende Schubspannung umgerechnet, die kritische Schubspannung) des Kristalls bei der betreffenden Temperatur. Die zugehörigen Werte der Temperatur und der (in Skalenteilen ausgedrückten) Streckgrenze sind:

Temperatur:	23,3	29,1	35.0	°C
Streckgrenze:	296,5	289,8	287	Skalenteile.

Die Messung bei 35,0° mußte infolge einer Erschütterung vorzeitig abgebrochen werden; die Zahl 287 ist extrapoliert.

Man sieht, daß die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze, entsprechend der sonstigen Erfahrung, sehr schwach ist. Wegen der mangelhaften Reproduzierbarkeit kann man aus der Fig. 5 keine genaueren Angaben hierüber erhalten; der Differenzenquotient der Streckgrenze nach der Temperatur schwankt im Verhältnis bis zu 1 : 2, je nach der Wahl des Temperaturintervalls. Er stimmt aber größenordnungsmäßig (im Intervall 29,1 → 35,0° sogar genau) überein mit dem aus Messungen von Fahrenhorst und Schmid[1]) [unter Benutzung der Formel (6) aus Z. K. I.] interpolierten Werte des Differentialquotienten der kritischen Schubspannung nach der Temperatur. Wir sind also tatsächlich berechtigt, die „Asymptoten" der Fließkurven in Fig. 4 mit der auf übliche Art bestimmten Streckgrenze zu identifizieren. Die Fließkurven Fig. 4 zeigen übrigens sehr anschaulich, wie trotz *steilster* exponentieller Abhängigkeit der *Gleitgeschwindigkeit* von der Temperatur eine sehr *schwache* Abhängigkeit der *Streckgrenze* zustande kommen kann.

Berücksichtigt man, daß eine der Beckerschen Formel entsprechende extrem starke Temperaturabhängigkeit der *Sprunghäufigkeit* sowie der *Gleitgeschwindigkeit innerhalb eines Einzelsprunges* bei Zinkkristallen bereits früher festgestellt worden sind[2]), so kann man sagen, daß das (zumindest größenordnungsmäßige) Zutreffen der Beckerschen Formel auch bei Zink als erwiesen gelten kann.

---

[1]) W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **64**, 845, 1930. — [2]) Für die Sprunghäufigkeit: E. Orowan, Diplomarbeit, T. H. Berlin 1929; für die Sprunggeschwindigkeit: R. Becker u. E. Orowan, ZS. f. Phys. **79**, 566, 1932.

12. Neben der Bestätigung der Beckerschen Formel dokumentieren die Kurven Fig. 5 in sehr prägnanter Weise das Versagen der statischen Erholungsauffassung. Nach dieser dürfte ja der Unterschied zwischen den Fließkurven, z. B. für 23,3° und 35,0°, einzig darin bestehen, daß sich die erstere infolge der niedrigeren Erholungsgeschwindigkeit langsamer senkt; beide Kurven müßten aber *derselben horizontalen Asymptote zustreben*, nämlich der (im Sinne der statischen Hypothese verstandenen) *Elastizitätsgrenze* des Kristalls. Das ist nun offensichtlich nicht der Fall; da die Erholungsgeschwindigkeit bei 23,3° einige Male kleiner ist als bei 35°, müßte dann die Kurve für 23,3° doch spätestens in 10 bis 15 Minuten diejenige Tiefe erreicht haben, wie die Kurve für 35,0° in 3 Minuten. Demgegenüber ist der Spannungsabfall bei 23,3° nach 15 Minuten kaum noch veränderlich, obwohl dem Betrag nach erst ein Viertel so groß, wie bei 35,0° nach 3 Minuten.

Noch krasser ist die Diskrepanz, wenn man den Betrag der auftretenden Gleitgeschwindigkeiten betrachtet. Bei 29,1° strebt z. B. die Fließkurve einer Spannung zu, die etwas unter 290 liegt; die Gleitgeschwindigkeit ist in den ersten Augenblicken so groß, daß die Spannung in 15 Sekunden von 300 auf 294, also um 60% des asymptotisch angestrebten Betrages, sinkt. Nach der statischen Erholungsauffassung müßte man also sagen, daß in den ersten 15 Sekunden eine 60%ige Erholung stattgefunden hat. Demgegenüber braucht Zink zu einer solchen Erholung bei 29° einige Stunden; es besteht also eine Diskrepanz von mindestens drei Zehnerfaktoren. Würde man von einer höheren Anfangsspannung ausgehen, so würde sich infolge der rapiden Zunahme der Gleitgeschwindigkeit mit der Spannung die Anzahl dieser fehlenden Zehnerfaktoren entsprechend erhöhen.

IV. Die elastische Nachwirkung bei technischen Metallen.

13. In einem dehnbaren Kristallhaufwerk sind stets vereinzelte Kristallite bzw. einzelne Stellen in Kristalliten vorhanden, in denen (infolge sehr wirksamer Kerbstellen, verbunden mit geeigneter Orientierung) schon bei niedrigen Spannungen plastische Gleitvorgänge stattfinden. Im „elastischen" Spannungsgebiet des Kristallhaufwerks (z. B. eines technischen Metalls) sind solche Stellen sehr selten; sie sind also allseitig eingebettet in eine Nachbarschaft, die praktisch nur elastische Formänderungen erleidet. Unmittelbar nach Anlegen einer bestimmten Belastung wirkt an diesen Stellen eine relativ hohe Spannung, die eine bestimmte Deformationsgeschwindigkeit erzeugt; im Laufe der plastischen Verformung werden sie aber entlastet und dafür ihre Umgebung stärker belastet. Das hat, wie man

leicht einsieht, eine Erhöhung der beobachteten makroskopischen Dehnung des Probekörpers zur Folge; im Tempo der plastischen Deformation findet also eine *Nachdehnung* statt. Entfernt man nun die Belastung, so werden die vorher plastisch verformten Stellen unter eine Spannung gesetzt, die sie in ihre ursprüngliche Konfiguration zurückzubringen strebt und eine dem vorherigen entgegengesetzte plastische Verformung bewirkt. Das Kristallhaufwerk erhält also seine ursprüngliche Gestalt nicht sofort bei der Entlastung wieder, sondern erst im Tempo des Rückganges der plastischen Verformungen. Diese beiden Effekte nennt man „elastische Nachwirkung"; ihre Theorie wurde (nach zahlreichen Vorarbeiten, die ihr Ziel infolge der Mangelhaftigkeit der damaligen Kenntnisse über den Aufbau der Werkstoffe nicht ganz erreichen konnten) von v. Wartenberg[1]) und R. Becker[2]) gegeben.

Nachwirkungserscheinungen können offenbar immer auftreten, wenn die plastische Verformung Inhomogenitäten aufweist. Bei einscharig gleitenden Einkristallen sind hinreichend starke Inhomogenitäten nicht möglich, so daß die Nachwirkung in ihnen größenordnungsmäßig kleiner sein dürfte als in Kristallhaufwerken. In amorphen Körpern (Gläsern) können dagegen hohe innere Spannungen vorhanden sein und zu beträchtlichen Nachwirkungserscheinungen Anlaß geben.

14. Da die mechanische Zwillingsbildung erfahrungsgemäß praktisch momentan erfolgt, kann die elastische Nachwirkung in kristallinen Körpern nur von Gleitvorgängen herrühren.

Die *dynamische* Auffassung des plastischen Gleitens erlaubt unmittelbar eine quantitative Darstellung der elastischen Nachwirkung, sobald das Plastizitätsgesetz bekannt ist[3]). Dagegen könnte nach der *statischen* Auffassung *ohne Erholung überhaupt keine Nachwirkung vorhanden sein*, weil dann die plastische Verformung, ebenso wie die elastische, *momentan* (genauer: mit Schallgeschwindigkeit) vor sich gehen müßte.

[1]) H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 113, 1918. — [2]) R. Becker, ZS. f. Phys. **33**, 185, 1933. L. Prandtl hat bereits vor 1913 ein Modell ersonnen, das wesentliche und erst in neuester Zeit hinreichend beachtete Züge der Kristallplastizität (Versetzungen) zur Darstellung der elastischen Nachwirkung verwendet (vgl. den Artikel von Th. v. Kármán in Enz. math. Wiss. IV, 4, 1913, S. 767f., L. Prandtl, ZS. f. angew. Math. Mech. **8**, 85, 1928). Allerdings hat L. Prandtl dabei nicht an intrakristalline Plastizität, sondern an interkristalline Verschiebungen benachbarter Kristallite gedacht. — [3]) Vgl. R. Becker, ZS. f. Phys. **33**, 203f., 1925. Diese Arbeit war der Ausgangspunkt für die neuere Entwicklung der Kristallplastizität; die letzten Endes von ihr angeregten Ergebnisse sind in ihr naturgemäß noch nicht berücksichtigt. Die nach dem heutigen Stand der Sache erforderlichen Abänderungen und Zusätze sind aber ohne weiteres klar.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß die Erholungsgeschwindigkeit um Größenordnungen kleiner ist, als daß man mit ihrer Hilfe die Nachwirkungserscheinungen auf statischer Grundlage erklären könnte. *Der erfahrungsmäßige zeitliche Ablauf der elastischen Nachwirkung ist also mit der statischen Auffassung unvereinbar.*

15. Wie in 5. und 6. stellen wir uns wieder auf statische Grundlage und berechnen den aus bekannter Erholungsgeschwindigkeit folgenden zeitlichen Verlauf der Nachwirkung unter Voraussetzung der statischen Grundgleichung (16). Um die Begriffe zu fixieren, betrachten wir den Fall einachsiger Zugbeanspruchung.

Den plastisch deformierten Kristalliten und seine seitlich angrenzende elastisch deformierte Umgebung können wir schematisieren als einen plastischen Einkristall und eine mit ihm parallel geschaltete Feder[1]) (Fig. 6). Die Dehnung von Einkristall und Feder muß stets gleich sein, entsprechend der verschiebungslosen Einbettung der plastisch verformten Stelle in ihre Umgebung.

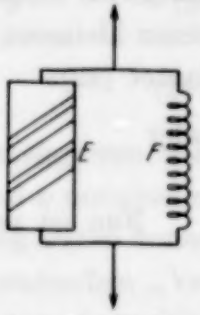


Fig. 6. Ersatzschema für ein in elastische Umgebung eingebettetes plastisches Korn. *E* Einkristall. *F* elastische Feder.

Sei $\bar{s}$ diejenige Normalspannung, die im betrachteten Querschnitt des Stabes herrschen würde, wenn in ihm keine plastische Stelle vorhanden wäre. Findet an einer Stelle des Querschnitts eine lokale plastische Verformung statt, so sinkt hier die Normalspannung auf s_p $(< \bar{s})$; bleibt die Belastung konstant, so wird die Entlastung der plastischen Stelle ausgeglichen durch eine Überlastung ihrer elastischen Umgebung, indem hier die Normalspannung von ihrem ursprünglichen Wert $\bar{s}$ auf s_e $(> \bar{s})$ wächst; s_e ist eine Funktion des Abstandes von der plastischen Stelle, in deren unmittelbarer Nachbarschaft sie ihren größten Wert s_m annimmt. Ist Q_p der Querschnitt des plastischen Korns (in dem ein homogener Deformationszustand herrschen soll), so lautet die Bedingung für die Konstanz der im Querschnitt übertragenen Kraft:

$$Q_p \cdot (\bar{s} - s_p) = \int_{Qu} (s_e - \bar{s}) \cdot \mathrm{d}\,\mathfrak{f}, \tag{22}$$

wo $\int_{Qu}$ Integration über den rein elastisch verformten Teil des Querschnitts bedeutet.

---

[1]) Vgl. die lehrreiche Darstellung des plastoelastischen Verhaltens verschiedener Körper mit Hilfe von Ersatzmodellen bei J. M. Burgers, in First Report on Viscosity and Plasticity [Verh. Kon. Akad., Amsterdam (I) **15**, Nr. 3, 1935], Kap. I.

Offenbar bleibt die Gestalt der Querschnittsfunktion $(s_e - \bar{s})$ für verschiedene Grade der lokalen plastischen Verformung dieselbe; steigt die Entspannung $(\bar{s} - s_p)$ im plastischen Korn, so steigt die Überspannung $(s_e - \bar{s})$ der elastischen Querschnittsteile überall im selben Verhältnis. Bezeichnet man also den Wert des Integrals für $s_m - \bar{s} = 1$ mit Q_e, so kann man es allgemein als $(s_m - \bar{s}) \cdot Q_e$ schreiben. Das heißt, wir rechnen so, als ob die örtlich veränderliche Spannung s_e überall ihren in der Nachbarschaft des plastischen Korns herrschenden größten Wert s_m hätte; zum Ausgleich müssen wir dann statt des wirklichen elastischen Stabquerschnitts einen kleineren „effektiven" elastischen Querschnitt Q_e verwenden. Dann lautet (22):

$$Q_p (\bar{s} - s_p) = Q_e (s_m - \bar{s})$$

oder

$$Q_e \cdot s_m + Q_p \cdot s_p = K. \tag{23}$$

Nun ist nach dem Hookeschen Gesetz

$$s_m = E \cdot \varepsilon_m, \tag{24}$$

wo E den Elastizitätsmodul und ε_m die Dehnung des elastischen Gebietes an der Grenze des plastischen Korns bedeutet. *ε_m ist gleichzeitig die gesamte (plastische plus elastische) Dehnung des plastischen Gebietes*, da die Tangentialkomponente der Dilatation beim Übergang vom plastischen zum elastischen Gebiet sich stetig verhalten soll. Ferner können wir statt der Normalspannung s_p und der Dilatation ε_m des plastischen Gebietes die im Gleitsystem wirkende Schubspannung σ und die Abgleitung x einführen mit Hilfe der Beziehungen

$$\varepsilon_m = f \cdot x; \quad s_p = 1/f \cdot \sigma, \tag{25}$$

wo f ein in bekannter Weise aus Lagecosinussen zusammengesetzter Faktor von der Größenordnung 1 ist[1]). Einsetzen von (24) und (25) in (23) liefert

$$A \cdot x + \sigma = K_1 \tag{26}$$

mit

$$A = \frac{Q_e}{Q_p} \cdot E \cdot f^2. \tag{27}$$

K_1 ist für eine bestimmte Belastung eine Konstante.

Nimmt die Schubfestigkeit der plastischen Stelle infolge Erholung von σ auf $\sigma + \mathrm{d}\sigma$ $(\mathrm{d}\sigma < 0)$ ab, so wächst die Abgleitung um einen Betrag, der nach (26) gegeben ist durch

$$A \cdot \mathrm{d}x + \mathrm{d}\sigma = 0. \tag{28}$$

---

[1]) Die Umrechnungsfaktoren für Verformung und Spannung müssen reziprok sein, weil das Produkt dieser beiden Größen die je Volumeneinheit geleistete Arbeit bedeutet.

Mit $\mathrm{d}x$ proportional ist einerseits die Zunahme der elastischen Dehnung $\mathrm{d}\varepsilon_m = f \cdot \mathrm{d}x$ in der seitlichen Nachbarschaft der plastischen Stelle, andererseits aber auch die Längenzunahme des Stabes, also *der Zuwachs der elastischen Nachwirkung.*

Nun ist die Änderung $\mathrm{d}\sigma$ der Schubfestigkeit infolge Erholung während der Zeit $\mathrm{d}t$ und infolge gleichzeitiger Verfestigung durch Gleitung um den Betrag $\mathrm{d}x$ gegeben durch (16); setzt man $\mathrm{d}\sigma$ aus dieser Gleichung in (28) ein, so wird

$$A \cdot \mathrm{d}x + [-\eta \cdot (\sigma - \sigma^*)\,\mathrm{d}t + \beta\,(\sigma) \cdot \mathrm{d}x] = 0 \tag{29}$$

oder

$$[A + \beta\,(\sigma)]\,\mathrm{d}x - \eta \cdot (\sigma - \sigma^*)\,\mathrm{d}t = 0. \tag{29a}$$

Wir nehmen an, daß β nach Überschreitung der Streckgrenze nahe konstant ist. Bedeuten ferner σ_0 und x_0 die Werte von σ und x unmittelbar nach der Belastung, bevor die Erholung noch in Erscheinung treten konnte (σ_0 und x_0 sind zusammengehörige Werte im Sinne der statischen „Verfestigungskurve" ohne Erholung), so gilt nach (26) in jedem Augenblick

$$A \cdot x + \sigma = A \cdot x_0 + \sigma_0. \tag{26a}$$

Hieraus:

$$\sigma = \sigma_0 - A \cdot (x - x_0). \tag{26b}$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in (29a) erhält man

$$(A + \beta) \cdot \mathrm{d}x = \eta\,[\sigma_0 - \sigma^* - A\,(x - x_0)]\,\mathrm{d}t \tag{30}$$

und nach Integration zwischen den Grenzen $[x_0, x]$ und $[0, t]$:

$$\left(1 + \frac{\beta}{A}\right) \cdot \ln\left[1 - A\frac{x - x_0}{\sigma_0 - \sigma^*}\right] = -\eta \cdot t. \tag{31}$$

Nach (27) ist

$$\frac{\beta}{A} = \frac{Q_p}{Q_e} \cdot \frac{\beta}{E} \cdot \frac{1}{f^2}.$$

Hier ist das Verhältnis Q_p/Q_e des plastischen Querschnitts zum effektiven elastischen Querschnitt bei reiner elastischer Nachwirkung sehr klein und ebenso das Verhältnis β/E des „plastischen Moduls" β zum elastischen Modul. Da $1/f^2$ im allgemeinen von der Größenordnung 1 ist, kann man also das Glied neben 1 vernachlässigen. Wir erhalten damit

$$\boxed{x - x_0 = \frac{\sigma_0 - \sigma^*}{A} \cdot [1 - e^{-\eta t}].} \tag{32}$$

x und mit ihm die elastische Nachwirkung müßte also unter den gemachten Voraussetzungen nach einem zeitlich exponentiellen Gesetz (32) *zunehmen, wobei die Zeitkonstante mit der Zeitkonstanten der Erholung identisch wäre.*

Da β/A auch bei beliebiger Form der „Verfestigungskurve" (β nicht konstant) neben 1 meist vernachlässigbar ist, gilt diese Folgerung mit großer Allgemeinheit; aber selbst wenn man β/A berücksichtigt, müßte *die Nachwirkung eine Funktion sein, deren Argument zeitlich exponentiell mit der Geschwindigkeit der Erholung zunimmt.*

Dieses Ergebnis steht in scharfem Widerspruch mit der Erfahrung. Zunächst gehorcht die elastische Nachwirkung im allgemeinen nicht dem einfachen Gesetz (32). Vor allem aber verläuft sie mit einer Geschwindigkeit, die diejenige der Erholung um Größenordnungen übertrifft. Ihre „Halbwertszeit" mißt z. B. nach Sekunden, Minuten oder Stunden, während bei den höher schmelzenden Metallen (z. B. Eisen) bei Zimmertemperatur auch in Jahrzehnten noch keine nennenswerte Erholung stattfindet. *Zwischen der Erfahrung und der statischen Erholungshypothese ist also auch im Falle der elastischen Nachwirkung eine Diskrepanz vorhanden, die eine Anzahl von Zehnerfaktoren betragen kann.*

Nachtrag bei der Korrektur. Einer freundlichen Anregung von Herrn Dr. W. G. Burgers entsprechend soll hier kurz auf eine Schwierigkeit hingewiesen werden, die man gelegentlich beim Eindringen in die dynamische Plastizitätsauffassung empfindet.

Beim üblichen Dehnungsversuch steigt die Belastung und mit ihr die Verformungsgeschwindigkeit von Null ausgehend an; zu Beginn des Versuchs ist wegen der kleinen Verformungsgeschwindigkeit die während einer bestimmten Belastungssteigerung eintretende Verformung sehr klein. Die „Verfestigungskurve" steigt also anfangs sehr steil an, ohne daß eine „wahre" Verfestigung überhaupt vorhanden zu sein braucht (vgl. Z. K. II., ferner E. Orowan, Schweizer Archiv, Juliheft 1935); d. h. die dynamische Natur des Plastizitätsgesetzes täuscht eine „scheinbare" Verfestigung vor. Nun entsteht die Frage: *Wie kann man beim Vorliegen einer „Verfestigungskurve" erkennen, ob und wieweit die Verfestigung in einer bestimmten Phase der Verformung eine wahre bzw. eine scheinbare ist?*

Die Antwort auf diese Frage lautet: Ist nichts weiter bekannt als die „Verfestigungskurve", so ist die Trennung der wahren und der scheinbaren Verfestigung *prinzipiell nicht möglich.* Es könnte sein (wenigstens bei nicht sprunghafter Gleitung), daß praktisch die gesamte Verfestigung eine *wahre* ist; ebensogut könnte aber die gesamte Verfestigung *scheinbar* sein. Ab-

gesehen davon, daß die „Verfestigungskurve" die Bestimmung der kritischen Schubspannung erlaubt (falls eine solche hinreichend scharf ausgeprägt ist), kommt ihr also im allgemeinen kein physikalischer Sinn zu; die Art der Versuchsausführung (Konstruktion und Betriebgeschwindigkeit des Dehnungsapparates) pflegt sie entscheidend mitzubestimmen. Nur im Grenzfall *sehr hoher Verfestigung* ist praktisch die gesamte Verfestigung eine *wahre*; nur in diesem (gerade bei einscharig gleitenden Metallkristallen nicht realisierten) Fall ist die Verfestigungskurve als Näherung physikalisch sinnvoll. Dieser Grenzfall liegt vor, wenn der Kristall beim Konstanthalten der Belastung kein merkliches Fließen zeigt, und zwar in keiner Phase der Verformung.

Man kann jetzt fragen, *wie man die Plastizitätseigenschaften eines Kristalls experimentell ermitteln soll, nachdem die Aufnahme von Verfestigungskurven sich als physikalisch sinnlos herausgestellt hat?*

Offenbar interessiert uns in erster Linie die Gleitgeschwindigkeit als Funktion der Schubspannung, und zwar zunächst bei Abwesenheit der Verfestigung. Wir müssen also hintereinander eine Reihe diskreter Belastungswerte anwenden und die ihnen entsprechenden Verformungsgeschwindigkeiten messen. Die einzelnen Belastungen müssen möglichst kurzzeitig sein, damit die Verfestigung klein bleibt; der Betrag der auftretenden Verfestigung läßt sich übrigens leicht abschätzen, indem man frühere Belastungswerte wiederholt und die zugehörigen Gleitgeschwindigkeiten mit den zuerst gemessenen vergleicht. [Weist die Verformung sprungartige Labilitäten auf („negative Verfestigung", s. Z. K. III.), so muß man natürlich zu andersartigen Methoden greifen.]

Ablenkung von Kathoden- und Kanalstrahlen am Rande eines Kondensators, dessen Streufeld durch eine Blende begrenzt ist.

Von **Richard Herzog** in Wien.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8 August 1935.)

Die Ablenkung von Kathoden- und Kanalstrahlen im Streufeld eines Kondensators bzw. Magneten wird untersucht und Formeln zur Berechnung der Länge eines idealen Ersatzkondensators (Magneten) werden abgeleitet. Die der Rechnung zugrunde liegende geometrische Anordnung wurde so gewählt, daß sie experimentell stets leicht ausführbar ist. Für den ausgezeichneten Fall, wo Real- und Idealkondensator identisch werden, wird eine Beziehung zwischen Blendenweite und Abstand aufgestellt. Auf eine Anwendungsmöglichkeit für Zylinderkondensatoren wird hingewiesen.

Problemstellung. Bei einer großen Zahl experimenteller Anordnungen werden Kathoden- oder Kanalstrahlen durch Kondensatoren abgelenkt. Bei Vernachlässigung des Streufeldes läßt sich die Ablenkung leicht elementar berechnen. In vielen Fällen genügt jedoch diese rohe Annäherung nicht, sondern es ist auch eine genaue Berechnung der Ablenkung der Strahlen im Streufeld erwünscht. Ein derartiges Problem trat bereits seinerzeit bei der e/m-Bestimmung von Elektronen durch Bucherer[1]) auf. Dieser konnte zeigen, daß man die Wirkung des Streufeldes berücksichtigen kann, indem man sich den tatsächlich vorhandenen Kondensator durch einen Idealkondensator ersetzt denkt, dessen Feld außerhalb Null und innerhalb konstant ist. Die Länge dieses Idealkondensators wird jedoch im allgemeinen von der Länge des wirklich vorhandenen Kondensators verschieden sein. Der Längenunterschied setzt sich zusammen aus zwei Anteilen, herrührend vom Streufeld am Beginn und am Ende des Kondensators. Die Längenkorrektion für ein Streufeld bezeichnen wir mit ξ und betrachten sie als positiv, wenn der ideelle Ersatzkondensator länger ist als der wirkliche Kondensator.

Um das Streufeld auf möglichst kleinen Raum zu begrenzen, betritt der Strahl den Kondensator durch eine geerdete Blende, außerhalb der das Feld rasch vernachlässigbar klein wird. Um von der Formgebung des Gehäuses und Art der Spannungszuführung unabhängig zu sein, werden die Kondensatorplatten dick gegen den Blendenabstand angenommen. Die Spannungen der Platten seien symmetrisch gegen Erde. Die Rechnung wird durchgeführt für zwei Extremfälle, nämlich: Fall A, unendlich dünne

[1]) A. H. Bucherer, Ann. d. Phys. **28**, 513, 1909

Blende und Fall B, unendlich dicke Blende. Die schematische Lage von Kondensator und Blende sowie des Koordinatensystems zeigt Fig. 1.

Es wird sich zeigen, daß zwischen Fall A und B kein wesentlicher Unterschied in der Ersatzlänge besteht; daher ist der Fehler, der bei Verwendung einer Blende beliebiger Dicke entsteht, gering. Trotzdem wird es stets möglich sein, die experimentelle Anordnung so zu treffen, daß man sich einem der Fälle weitgehend nähert.

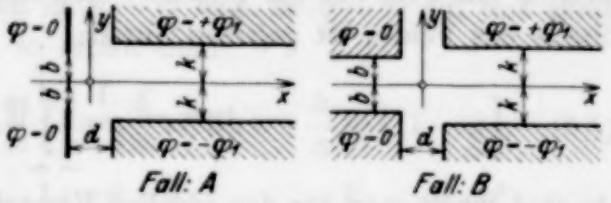


Fig. 1.

Die Grundlage zur Berechnung der Ersatzlänge bildet die genaue Kenntnis des Streufeldes in den oben beschriebenen Anordnungen. Da dieses in einer anderen Arbeit[1]) bereits eingehend untersucht wurde, werden nur die hier erforderlichen Resultate bekanntgegeben.

Feldverlauf auf der Achse. Da die Achse die Spur einer Äquipotentialfläche ist, steht die Feldstärke zu ihr senkrecht. Die Feldstärke läßt sich darstellen als Funktion einer Hilfsveränderlichen r:

$$\mathfrak{E}_y = -\frac{\varphi_1}{d}\cdot\frac{1}{r+m}\cdot\sqrt{\frac{(1+r)^3}{1-r}};^{2}) \qquad [26\,\mathrm{A}]$$

$$\mathfrak{E}_y = -\frac{\varphi_1}{d}\cdot\frac{r+p}{\sqrt{1-r^2}}. \qquad [26\,\mathrm{B}]$$

Die Hilfsveränderliche r hängt mit der Abszisse x zusammen durch die Gleichungen:

$$x = \frac{d}{\pi}\arcsin r + \frac{k}{\pi}\,\mathfrak{Ar}\mathfrak{Cof}\frac{1-nr}{n-r} - \frac{2k(m-1)}{\pi(m+n)}\sqrt{\frac{(1+n)(1-r)}{(1-n)(1+r)}}; \qquad [22\,\mathrm{A}]$$

$$x = \frac{d}{\pi}\arcsin r + \frac{k}{\pi}\,\mathfrak{Ar}\mathfrak{Cof}\frac{1-qr}{q-r} - \frac{b}{\pi}\,\mathfrak{Ar}\mathfrak{Cof}\frac{1+rp}{p+r}. \qquad [22\,\mathrm{B}]$$

Die Hilfskonstanten m, n, p und q berechnen sich aus:

$$d = k\cdot\frac{\sqrt{(1+n)^3}}{(m+n)\cdot\sqrt{1-n}}; \qquad [4\,\mathrm{A}]$$

$$b = \frac{k}{\pi}\left\{\arccos\frac{1+mn}{m+n} + \sqrt{\frac{(1+n)^3}{1-n}}\cdot\frac{\mathfrak{Ar}\mathfrak{Cof}\,m}{m+n} + 2\cdot\sqrt{\frac{1+n}{1-n}}\cdot\frac{\sqrt{m^2-1}}{m+n}\right\}, \qquad [5\,\mathrm{A}]$$

$$p = \frac{d^2+k^2-b^2}{\sqrt{(d^2+k^2+b^2)^2-4b^2k^2}}, \quad q = \frac{d^2-k^2+b^2}{\sqrt{(d^2+k^2+b^2)^2-4b^2k^2}}. \qquad [11\,\mathrm{B}]$$

[1]) R. Herzog, Arch. f. Elektrot. **29**, 790, 1935. — [2]) Formeln in [ ] beziehen sich auf diese Arbeit.

Zur Lösung der transzendenten Gleichungen [4 A] und [5 A] befindet sich ein Diagramm in der früher erwähnten Arbeit.

Berechnung der Längenkorrektion. Wir setzen voraus, die Voltgeschwindigkeit V der Teilchen sei so groß, daß die Bahn im Streufeld gerade und die Geschwindigkeit gleichförmig angenommen werden kann. Das Teilchen betrete das Feld auf der x-Achse. Der Ablenkwinkel α an einer beliebigen Stelle des Feldes ist gegeben durch:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{2V}\cdot\int_{-\infty}^{x}\mathfrak{E}_y\,\mathrm{d}x. \tag{1}$$

Analog erhält man für den ideellen Ersatzkondensator, dessen Feld an der Stelle $x = \frac{d}{2} - \xi$ beginnt:

$$\operatorname{tg}\bar{\alpha} = -\frac{1}{2V}\cdot\int_{\frac{d}{2}-\xi}^{x}\frac{\varphi_1}{k}\,\mathrm{d}x = -\frac{1}{2V}\cdot\frac{\varphi_1}{k}\cdot\left(x+\xi-\frac{d}{2}\right). \tag{2}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ist ξ so zu bestimmen, daß für große Werte von x . . . α mit $\bar{\alpha}$ übereinstimmt. Da $\mathfrak{E}_y$ als Funktion von r gegeben ist, führen wir r als neue Variable in Gleichung (1) ein. Aus den Gleichungen [22] erhält man unter Beachtung der Gleichungen [4 A] und [11 B]:

$$\mathrm{d}x = \frac{d}{\pi}\cdot\frac{r+m}{n-r}\cdot\sqrt{\frac{1-r}{(1+r)^3}}\,\mathrm{d}r; \tag{3 A}$$

$$\mathrm{d}x = \frac{d}{\pi}\cdot\frac{\sqrt{1-r^2}}{(r+p)\cdot(q-r)}\,\mathrm{d}r. \tag{3 B}$$

Setzt man dies sowie $\mathfrak{E}_y$ aus den Gleichungen [26] in Gleichung (1) ein, so erhält man:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{1}{2V}\cdot\int_{-1}^{r}\frac{\varphi_1}{\pi}\,\frac{\mathrm{d}r}{n-r} = +\frac{1}{2V}\cdot\frac{\varphi_1}{\pi}\cdot\ln\frac{n-r}{n+1}; \tag{4 A}$$

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{1}{2V}\cdot\int_{-p}^{r}\frac{\varphi_1}{\pi}\,\frac{\mathrm{d}r}{q-r} = +\frac{1}{2V}\cdot\frac{\varphi_1}{\pi}\cdot\ln\frac{q-r}{p+q}. \tag{4 B}$$

Um α als Funktion von x zu erhalten, müssen wir die Hilfsveränderliche r wieder eliminieren. Für große Werte von x, also für $(n-r) \ll 1$ . . . (Fall A) bzw. $(q-r) \ll 1$ . . . (Fall B), erhält man aus den Gleichungen [22] unter Beachtung der Beziehung

$$\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Cof}\,z = \ln 2z,$$

die für große Werte von z gilt:

$$x = \frac{d}{\pi}\arcsin n + \frac{k}{\pi}\ln 2\cdot\frac{1-n^2}{n-r} - 2\cdot\frac{k}{\pi}\cdot\frac{m-1}{m+n};$$

$$x = \frac{d}{\pi}\arcsin q + \frac{k}{\pi}\ln 2\,\frac{1-q^2}{q-r} - \frac{b}{\pi}\,\mathfrak{Ar}\mathfrak{Cof}\,\frac{1+pq}{p+q}.$$

Löst man diese Gleichungen nach $\ln(n-r)$ bzw. $\ln(q-r)$ auf und setzt dies in die Gleichungen (4) ein, so erhält man:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{1}{2V}\cdot\frac{\varphi_1}{k}\cdot\left[x + 2\cdot\frac{k}{\pi}\cdot\frac{m-1}{m+n} - \frac{d}{\pi}\arcsin n - \frac{k}{\pi}\ln 2(1-n)\right]; \quad (5\,\mathrm{A})$$

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{1}{2V}\cdot\frac{\varphi_1}{k}\cdot\left[x + \frac{b}{\pi}\,\mathfrak{Ar}\mathfrak{Cof}\,\frac{1+pq}{p+q} - \frac{d}{\pi}\arcsin q - \frac{k}{\pi}\ln 2\,\frac{1-q^2}{p+q}\right]. \quad (5\,\mathrm{B})$$

Durch Vergleich der Formeln (5) mit (2) erhält man:

$$\xi = \frac{d}{\pi}\arccos n + 2\,\frac{k}{\pi}\cdot\frac{m-1}{m+n} - \frac{k}{\pi}\ln 2(1-n); \quad (6\,\mathrm{A})$$

$$\xi = \frac{d}{\pi}\arccos q + \frac{b}{\pi}\,\mathfrak{Ar}\mathfrak{Cof}\,\frac{1+pq}{p+q} - \frac{k}{\pi}\ln 2\,\frac{1-q^2}{p+q}. \quad (6\,\mathrm{B})$$

Mit Hilfe dieser beiden Gleichungen sowie der Beziehungen [4A], [5A] und [11B] ist es möglich, für jede beliebige Anordnung die Länge des Ersatzkondensators zu berechnen.

Spezialfall kleiner Blendenöffnung. Ist die Blendenöffnung b vernachlässigbar klein gegen k, so findet man aus Gleichung [5A]: $m = 1$ und aus Gleichung [4A]: $n = (d^2 - k^2)/d^2 + k^2)$. Aus den Gleichungen [11B] findet man: $p = 1$ und $q = (d^2 - k^2)/(d^2 + k^2)$. Setzt man dies in die Gleichungen (6) ein, so findet man, daß beide Gleichungen identisch werden. Der physikalische Grund hierfür besteht darin, daß bei kleiner Blendenweite die Blendendicke keinen Einfluß auf das Feld ausüben kann. Nach kurzer Zwischenrechnung erhält man:

$$\xi = 2\,\frac{d}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{k}{d} - \frac{k}{\pi}\ln\frac{4k^2}{d^2+k^2}. \quad (7)$$

Dieser Zusammenhang ist in Fig. 2 graphisch dargestellt. Man sieht, daß für $d/k > 0{,}52\ldots\xi$ positiv ist; der Ersatzkondensator ist daher

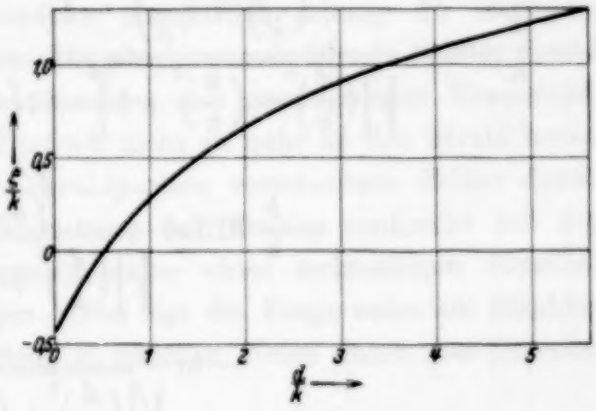


Fig. 2.

länger als der wirkliche Kondensator, da das Streufeld bereits den Strahl ablenkt. Ist jedoch $d/k < 0{,}52\ldots$, so wird ξ negativ; der Ersatzkondensator ist daher kürzer als der wirkliche Kondensator. Der physikalische Grund hierfür besteht darin, daß durch das Heranbringen der Blende das Feld im Innern des Kondensators stark geschwächt wird. Für $d/k = 0{,}52$ ist der Ersatzkondensator identisch mit dem wirklich vorhandenen Kondensator. Im folgenden Kapitel wird die Untersuchung für beliebige Blendenöffnung weitergeführt.

Der Ersatzkondensator ist identisch mit dem wirklichen Kondensator. Die Bedingungsgleichung $\xi = 0$ liefert, in die Gleichungen [6] eingesetzt, zusammen mit den Gleichungen [4A], [5A] und [11B] eine Beziehung zwischen b/k und d/k. Wählt man daher bei gegebenem Kondensatorplattenabstand etwa die Blendenweite, so ist der Blendenabstand durch die obigen Gleichungen schon festgelegt.

Im Falle A gelingt es, Gleichung (6A) nach m aufzulösen. Unter Verwendung von [4A] erhält man:

$$m = \frac{2 + n \ln 2\,(1-n) - \sqrt{\frac{(1+n)^3}{1-n}} \cdot \arccos n}{2 - \ln 2\,(1-n)}. \tag{8}$$

Für beliebige Werte von n kann man zunächst aus Gleichung (8) ... m berechnen und mit diesen beiden Werten einerseits aus Gleichung [4A] ... d/k, andererseits aus Gleichung [5A] ... b/k berechnen. Der funktionelle Zusammenhang wurde also in Parameterdarstellung gefunden und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Im Falle B ist eine explizite oder Parameterdarstellung des Zusammenhangs von b/k und d/k nicht möglich. Setzt man die Gleichungen [11A] in (6B) ein, so erhält man die transzendente Beziehung:

$$0 = \frac{d}{k} \arccos \frac{\left(\frac{d}{k}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2 - 1}{\sqrt{\left[\left(\frac{d}{k}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2 + 1\right]^2 - 4\left(\frac{b}{k}\right)^2}} + \frac{b}{k} \operatorname{\mathfrak{Ar}\mathfrak{Cof}} \frac{\left(\frac{d}{k}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2 + 1}{\sqrt{\left[\left(\frac{d}{k}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2 + 1\right]^2 - 4\left(\frac{b}{k}\right)^2}} - \ln \frac{4}{\sqrt{\left[\left(\frac{d}{k}\right)^2 + \left(\frac{b}{k}\right)^2 + 1\right]^2 - 4\left(\frac{b}{k}\right)^2}}. \tag{9}$$

Diese Gleichung wurde durch Näherungsverfahren numerisch ausgewertet und der Zusammenhang ebenfalls in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Durch Vergleich der Kurven A und B sieht man, daß die weniger abschirmende Wirkung der dünnen Blende durch näheres Anrücken an den Kondensator kompensiert werden muß. Aus den Kurven der Fig. 3 kann man für jede Blendenweite die zugehörige Distanz direkt entnehmen und erreicht durch eine derartige Anordnung, daß die ablenkende Wirkung des Realkondensators mit jener des identischen Ersatzkondensators übereinstimmt.

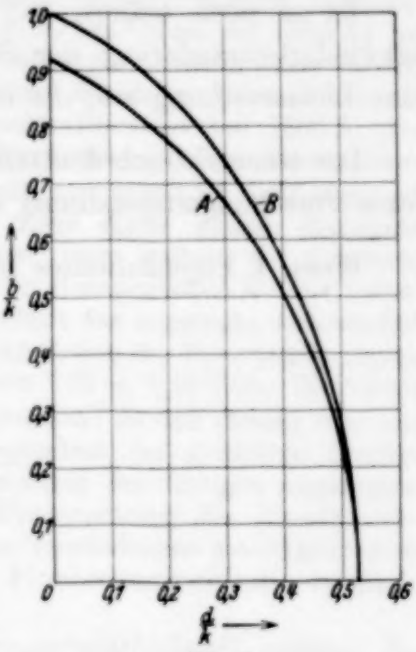


Fig. 3.

Bei endlicher Blendendicke wird man näherungsweise die erforderliche Distanz erhalten, wenn man zwischen den Extremfällen A und B im Verhältnis von Blendendicke und Blendenweite linear interpoliert.

Die obigen Rechnungen gelten streng nur für einen ebenen Kondensator; sie werden sich jedoch auch auf Zylinderkondensatoren, deren elektronenoptische Linsenwirkung kürzlich eingehend untersucht wurde[1]), anwenden lassen, wenn nur der Platten- und Blendenabstand klein gegen den Krümmungsradius ist. Werden die Blenden nach Fig. 3 dimensioniert, so ist als Öffnungswinkel des Feldes jener der Kondensatorbögen anzusehen. Anderenfalls ist er um $(\xi_1 + \xi_2)/a_e$ größer, worin a_e den mittleren Krümmungsradius bedeutet.

Auch für die Strahlablenkung im Streufeld eines Magneten sind die obigen Rechnungen gut verwendbar, namentlich solange die Sättigung des Eisens noch nicht erreicht ist. Die abschirmende Blende muß in diesem Falle aus einem beiderseits des Strahles satt geschlossenen Eisenstücks bestehen. Die Schlußstelle darf jedoch nicht zu nahe an den Strahl heranreichen, da sonst die einzelnen Strahlpartien verschiedene Felder durchlaufen würden. Da hier die Ablenkung des Strahles senkrecht zur x-y-Ebene erfolgt, wird die Längsausdehnung eines rechteckigen Strahlenbündels in der y-Richtung liegen. Dies legt die Frage nahe, ob Strahlen, die mit $y \neq 0$ das Feld betreten, in gleicher Weise durch das Streufeld

[1]) R. Herzog, ZS. f. Phys. **89**, 447, 1934.

abgelenkt werden. Auch in diesem Falle gelten die Gleichungen [22] und [26]; es ist hierin bloß $\mathfrak{E}_y$ durch $\mathfrak{H}_y + i\mathfrak{H}_x$, r durch $r + is$ und x durch $x + iy$ zu ersetzen. Da für einen achsenparallelen Strahl $dy = 0$ ist, braucht man bloß die Gleichungen (4) durch den Realteil der entsprechenden Funktionen zu ersetzen. Da trotzdem die Gleichungen (6) unverändert bleiben, ist die Länge des Ersatzmagneten sowie die Strahlablenkung an allen Stellen y gleich groß.

Es sei noch betont, daß dies im elektrischen Falle wegen der Geschwindigkeitsänderung der Strahlen im Streufeld nicht gilt; hier tritt eine Linsenwirkung auf, die in einer eigenen Arbeit untersucht wird.

Der österreichisch-deutschen Wissenschaftshilfe sei für die Verleihung eines Forschungsstipendiums wärmstens gedankt.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Das Absorptionsspektrum des Jodmoleküls im Vakuumultraviolett.

Von **Heinrich Cordes** aus Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. September 1935.)

Es wird das Absorptionsspektrum des Jodmoleküls mit einem Flußspat-Vakuumspektrographen großer Dispersion (2,3 Å/mm = 80 cm^{-1}/mm bei 1700 Å) im Gebiet von 1950 bis 1500 Å aufgenommen. Die Absorptionsbandkanten werden in acht Serienschemata eingeordnet. Die einzelnen Bandenserien und eine an der kurzwelligen Grenze des untersuchten Spektralbereichs bei 1505 Å einsetzende kontinuierliche Absorption werden beschrieben. Die Absorptionssysteme entsprechen Übergängen des Jodmoleküls aus dem $^1\Sigma_g^+$-Grundzustand in verschiedene angeregte Molekülzustände. Zwei dieser oberen Zustände werden als Komponenten eines $^3\Pi_u$-Multipletts, zwei weitere als Zustände $(^2\Pi_{1/2}\,\sigma)\,\Pi_{0^+,1u}$ und $(^2\Pi_{3/2}\,\sigma)\,\Pi_{1,2u}$ gedeutet, deren Komponenten $\Omega = 0^+,1$ bzw. $\Omega = 1,2$ nicht aufgelöst sind. In der Grenze zerfällt das angeregte Jodmolekül in ein $6s\,^4P$- und ein $5p\,^2P$-Jodatom. Die Extrapolation der Konvergenzgrenze eines weiteren Bandensystems führt zu dem Wert 7,33 ± 0,10 Volt. Der obere Zustand des Systems ist als $^1\Sigma_u^+$ interpretiert worden; an der Grenze tritt ein Zerfall in $^1S_0\,J^- + {}^3P_2\,J^+$ ein. Die Ionisierungsarbeit des Jodatoms beträgt 8,9 ± 0,2 Volt. Eine weniger sichere Klassifizierung der übrigen angeregten Molekülzustände des Jods, die sich aus der Untersuchung des Absorptionsspektrums ergeben, wird versucht. Auf Grund des Termschemas des Jodmoleküls ist eine eingehende Deutung des ultravioletten Fluoreszenzspektrums möglich.

Einleitung: In einer Reihe von Experimentalarbeiten[1]) wurden die Absorptionsspektren der einfachen und gemischten Halogenmoleküle im vakuumultravioletten Spektralgebiet untersucht. Dabei zeigte sich, daß das Chlor- und das Brommolekül im Gebiet zwischen 1560 und 3000 Å nur kontinuierliche Absorption zeigen. Im Spektrum des Jods und der gemischten Halogenmoleküle BrCl, JBr und JCl treten daneben diskrete Banden auf. Während die Zuordnung der diskreten Bandensysteme zu getrennten Atomtermen in den Spektren der gemischten Halogenmoleküle gelang, konnte einmal infolge der zu geringen in der Untersuchung zur Verfügung stehenden Dispersion der verwandten Spektralapparate, dann aber auch infolge der größeren Verwickeltheit des Jodmolekülspektrums keine Ein- und Zuordnung der Banden zu bestimmten Elektronentermen vorgenommen werden. Über die sich in der Grenze ergebenden Disso-

[1]) H. Cordes u. H. Sponer, ZS. f. Phys. **63**, 334, 1930; H. Cordes u. H. Sponer, ebenda **79**, 170, 1932; P. Pringsheim u. B. Rosen, ebenda **50**, 1, 1928; M. Kimura u. M. Miyanishi, Scient. Papers Inst. of Phys. and Chem. Research, Tokyo **10**, 33, 1929; H. Sponer u. W. W. Watson, ZS. f. Physik **56**, 184, 1929; D. T. Warren, Phys. Rev. **45**, 561, 1934.

ziationsprodukte ließ sich deshalb nichts aussagen. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Klärung des Jodabsorptionsspektrums, und im Zusammenhang damit soll eine Deutung des eingehend untersuchten und verwickelten ultravioletten Jodfluoreszenzspektrums versucht werden.

Apparatur und *Methode*: Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einer wassergekühlten, hochbelasteten Wasserstofflampe mit Flußspatfenster, an welches das etwa 80 cm lange Absorptionsrohr angekittet war. Im Absorptionsrohr befand sich verschiebbar eine Flußspatlinse, welche das Leuchtrohr der Wasserstofflampe auf den Spalt des Spektrographen abbildete, der gleichfalls durch ein Flußspatfenster getrennt an das Absorptionsgefäß angekittet war. Das Jod befand sich in einem Ansatzrohr am Absorptionsgefäß. Durch ein Temperaturbad konnte der Dampfdruck des Jods und damit die Jodkonzentration im Absorptionsrohr in bestimmter Weise verändert werden. Der verwandte Flußspatvakuumspektrograph war der gleiche wie bei der Untersuchung der Spektren der gemischten Halogenmoleküle[1]). Die Dispersion beträgt bei 1700 Å 2,3 Å/mm, entsprechend 80 cm^{-1}/mm. Infolge der hohen Dispersion wird das Spektralgebiet von 1950 bis 1500 Å auf etwa 20 cm Plattenlänge auseinandergezogen. Trotz der hohen Lichtstärke des Flußspatspektrographen und der durch die Wasserkühlung ermöglichten starken Belastung der Wasserstofflampe kann man lange Belichtungszeiten nur durch eine sorgfältige Abbildung des Leuchtrohres auf den Kollimatorspalt umgehen. Bei der hohen Dispersion des Flußspats im Gebiet zwischen 1950 und 1500 Å mußte man die Möglichkeit haben, die im Absorptionsrohr angebrachte abbildende Linse je nach dem zur Untersuchung stehenden Spektralbereich zu verschieben, ohne jedesmal die Apparatur auseinanderzuschneiden und die ziemlich mühsame Justierung von Leuchtrohr, Absorptionsgefäß und Spektrographen neu vorzunehmen. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Linse innerhalb des Absorptionsrohrs durch zwei in das Absorptionsgefäß eingepaßte breite Glasführungsringe von beiden Seiten gehalten wurde. Die Ringe selbst waren mit einer Anzahl in geringem Abstand nebeneinander angeordneten Einbuchtungen versehen, durch die man von außen her durch zwei seitlich am Absorptionsrohr angebrachte, mit Schliffkappen versehene Ansätze mit einem Glasstab die Führungsringe verschieben konnte.

Bei der Untersuchung wurde mehrfach im Vakuum resublimiertes Jod (Ausgangsprodukt: doppelt sublimiertes Jod, reinst, Merck) verwandt. Als Vergleichsspektrum diente eine Entladung in Luft, die neben den

[1]) H. Cordes u. H. Sponer, l. c.

Stickstoffatomlinien 1742,81 und 1745,45 Å besonders stark das CO-Bandenspektrum zeigt.

Experimentelle Ergebnisse: Bei einer Temperatur des Ansatzrohres von — 36° C, entsprechend einem Dampfdruck des Jods von $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, erscheint bei 1756,46 Å eine scharfe, violett abschattierte Bande in Absorption. Mit wachsendem Dampfdruck kommen auf der langwelligen Seite die gleichfalls scharfe Bande 1763,07 Å und auf der kurzwelligen Seite der Reihe nach die in zunehmendem Grade verwaschener erscheinenden Banden 1750,65, 1743,73 und 1738,20 Å hinzu. Bei den letzteren Banden ist ein Bandenkopf nicht sicher erkennbar, bei den Banden 1743,73 und 1738,20 Å scheint der Schwerpunkt der Absorption auf der kurzwelligen Seite der Banden zu liegen, die Banden scheinen, ohne daß ein ausgeprägter Bandenkopf erkennbar ist, rot abschattiert zu sein. Die angegebenen Wellenlängen geben das kurzwellige Ende der Absorption an. Ihrer Intensität und Lage nach gehören die bisher aufgeführten Banden einem System an. Bei einem Dampfdruck des Jods von $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg tritt bei 1696,68 Å eine violett abschattierte Bande eines weiteren Bandensystems auf, während gleichzeitig das langwellige Bandensystem durch die hinzukommenden Banden bei 1769,54 und 1731,95 Å erweitert wird. Bei 1785 Å tritt außerdem dicht benachbart eine große Reihe von sehr schwachen Banden in Erscheinung mit einem gegenseitigen Abstand von etwa 37 cm^{-1}. Eine Bandkante ist vorerst nicht erkennbar, auf Aufnahmen bei höheren Joddrucken erweisen sich diese Banden als rot abschattiert. Die Reihe dieser dicht benachbarten Banden bilden die ersten Glieder eines dritten Systems, das sich mit steigendem Druck hauptsächlich nach langen Wellenlängen hin ausdehnt und bei dem höchsten in der Untersuchung angewandten Joddampfdruck von $8 \cdot 10^{-2}$ mm Hg die langwellige Grenze 1950 Å des untersuchten Spektralbereichs erreicht hat. Wird der Joddruck über den Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg hinaus weiter gesteigert, so tritt in schneller Folge eine ganze Reihe neuer Banden auf. Auf der kurzwelligen Seite kommt ein Bandensystem zur Entwicklung, dem die Banden bei 1597,3, 1584,8, 1578,2 und 1573,0 Å angehören. Die Banden sind violett abschattiert. Die Genauigkeit der Wellenlängenmessung in diesem Spektralbereich ist nicht sehr groß; die Banden fallen in ein Gebiet, in welchem das Wasserstoffkontinuum sehr stark vom Viellinienspektrum überdeckt wird. Gleichzeitig mit der Entwicklung dieses Systems tritt zwischen 1680 und 1740 Å eine ganze Reihe weiterer Banden auf, die mit wenigen Ausnahmen offensichtlich nicht den aufgezeigten Bandensystemen angehören. Die Banden sind der Intensität und ihrer Entwicklung mit steigendem Druck nach in ein fünftes

System einzuordnen: 1736,79, 1730,30, 1722,97, 1715,45, 1707,45 und 1700,02 Å. Daneben werden die bereits aufgeführten Bandensysteme bei wachsendem Joddampfdruck vervollständigt. Zu der Bande bei 1696,68 Å treten auf der kurzwelligen Seite zwei sehr diffuse Banden hinzu, deren Lage nur sehr ungefähr mit 1690,9 und 1685,2 Å angegeben werden kann. Die Banden bei 1750,09, 1743,73, 1738,20 und 1731,95 Å zeigen mit zunehmendem Druck eine auffallend starke Verbreiterung besonders nach der langwelligen Seite; das langwellige Ende der Absorption liegt entsprechend bei etwa 1750,7, 1744,8, 1739,3 und 1732,3 Å. Unterhalb 1700 Å erscheint bei 1688,70, 1682,69, 1676,60 und 1670,60 Å eine aus vier Banden bestehende weitere Gruppe, die ebenso an keines der bisher angeführten Bandensysteme angeschlossen werden kann. Dasselbe ist offenbar bei der Gruppe 1622,8, 1617,5, 1615,0 und 1612,4 Å der Fall. Um 1550 Å treten zuletzt noch einige weitere Banden bei 1560,3, 1554,5, 1552,3, 1548,7, 1746,0 und 1742,8 Å auf, doch infolge der starken Überlagerung durch das Viellinienspektrum ist eine sichere Angabe nicht möglich, auch soll bei der unter diesen Umständen bestehenden Möglichkeit einer Täuschung die Angabe nur mit Vorbehalt geschehen. Bei einem Dampfdruck des Jods von 0,05 mm Hg setzt bei 1505 Å eine offenbar kontinuierliche Absorption ein; bei 0,08 mm Hg Druck reicht die langwellige Grenze der Absorption bis 1515 Å. Bei weiterer Drucksteigerung tritt eine nur langsam nach langen Wellenlängen fortschreitende Verbreiterung des Kontinuums ein.

Tabelle 1. Wellenlängen und Wellenzahlen der ultravioletten Jodbanden.

Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm^{-1}	Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm^{-1}	Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm^{-1}
1769,76	56 504,9	1715,45	58 293,7	1595,5	62 678
69,54	512,0	07,45	563,3	93,6	751
63,07	719,3	06,90	585,6	92,3	802
56,46	932,8	05,49	633,5	89,8	901
50,7	57 122	00,02	822,8	84,8	63 099
50,09	139,9	1696,68	937,3	82,9	177
49,04	174,2	90,9	59 140	78,2	362
44,8	313	88,70	217,1	77,8	379
43,73	348,3	85,2	340	73,0	573
42,16	400,0	82,60	428,7	66,9	822
39,3	494	76,60	644,5	60,9	64 065
38,20	530,9	70,60	858,7	60,3	092
36,79	576,7	22,8	61 622	54,5	329
32,3	726	17,5	824	52,3	422
31,95	738,4	15,0	920	48,7	570
30,30	793,6	12,4	62 019	46,0	682
25,79	944,5	01,0	461	42,8	817
22,97	58 039,2	1597,3	607		

Tabelle 2. Wellenlängen und Wellenzahlen der ultravioletten Jodbanden.

Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm^{-1}	Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm^{-1}	Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm^{-1}
1948,06	51 333,1	1878,12	53 247,6	1820,14	54 940,8
45,90	390,1	76,36	294,7	18,87	979,2
44,67	422,6	74,49	347,9	17,49	55 020,9
42,68	475,3	72,86	394,3	16,01	065,8
40,75	526,5	71,20	441,6	14,72	104,9
38,57	584,4	69,46	491,4	13,28	148,7
36,69	634,5	67,50	547,5	12,10	184,6
34,87	683,1	65,99	590,9	10,50	233,4
32,79	738,7	64,31	639,2	09,27	270,9
30,55	798,7	62,83	681,8	07,97	310,7
28,67	849,2	61,04	733,4	06,65	351,1
26,64	903,8	59,36	782,0	05,34	391,2
24,72	955,6	57,80	827,1	04,00	432,4
22,60	52 012,9	56,13	875,5	02,61	475,1
20,66	065,4	54,49	923,2	01,08	522,3
18,64	120,3	52,91	969,2	1798,86	590,8
16,62	175,2	51,37	54 014,1	97,59	630 0
14,72	227,0	49,58	066,3	96,58	661,3
12,90	276,7	48,19	107,0	95,50	694,8
10,96	329,7	46,62	153,0	94,25	533,6
09,02	382,9	45,02	200,0	76,51	56 290,1
07,13	434,8	43,49	244,9	75,41	325,0
05,15	489,3	41,84	293,5	74,22	362,8
03,50	534,8	40,38	336,6	72,89	405,1
01,57	588,1	39,06	375,6	71,67	443,9
1899,79	637,4	37,50	421,8	70,82	471,0
97,81	692,3	36,06	464,5	67,36	581,6
96,01	742,9	34,69	505,1	66,15	620,3
94,30	790,0	33,23	548,5	65,11	653,7
92,33	846,6	31,60	597,1	64,25	681,3
90,83	886,8	30,23	638,0	00,97	58 790,0
88,93	940,0	28,87	678,6	00,48	806,9
87,01	993,9	27,33	724,7	1699,74	832,5
85,19	53 047,9	25,93	766,6	99,33	846,7
83,68	087,6	24,56	807,7	98,76	866,5
81,81	140,3	23,02	854,0	97,97	892,9
79,96	192,6	21,67	894,7		

Die Wellenlängen und Wellenzahlen der gemessenen diskreten Banden sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Die Genauigkeit der Wellenlängenangabe beträgt 0,1 Å. Die relative Genauigkeit der Jodbanden untereinander dürfte größer sein. Deshalb sind die Wellenlängenangaben auf zwei Dezimalen gemacht, obwohl die zweite Dezimale anzugeben eigentlich ungerechtfertigt ist. Die Tabelle 2 ist aus äußerlichen Gründen von der Tabelle 1 abgetrennt, da es sich bei den Banden jener Zusammenstellung um eine Folge von Banden handelt, die ihrem Aussehen ent-

sprechend offenbar zusammengehören. Im folgenden wird diese Bandenfolge als „feinkannelliertes Bandensystem" bezeichnet.

Die geringe Übereinstimmung der Zahlenwerte der Tabellen 1 und 2 mit den entsprechenden Wellenzahlen aus der Arbeit von Sponer und Watson (l. c.) ist zum Teil bedingt durch das geringere Auflösungsvermögen und die geringere Dispersion des in der angeführten Untersuchung verwandten Spektrographen. Zum andern aber wurden offenbar irrtümlich die in einer Entladung in Luft auftretenden CO-Banden als N_2- bzw. NO-Banden gedeutet. Bei Richtigstellung dieses Fehlers wird die Übereinstimmung wesentlich besser.

Die in der Tabelle 2 aufgeführten Bandkanten bilden offensichtlich eine Bandenserie und entsprechen Übergängen aus dem nullten Schwingungsquant des Grundzustands des Jodmoleküls in die verschiedenen Schwingungsniveaus eines angeregten Molekülterms. Bei einem Joddruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg treten die ersten Banden dieses Systems bei 1785 Å auf. Mit steigendem Druck kommen immer mehr Banden sowohl am roten als auch — wenn auch weniger zahlreich — am violetten Ende hinzu. Während jedoch die Banden auf der kurzwelligen Seite bald durch die meist intensiveren Absorptionsbanden anderer Bandensysteme so stark überdeckt werden, daß ein Ausmessen der Banden nur stellenweise möglich ist, lassen sich die Banden dieses „feinkannellierten" Systems am langwelligen Ende bis zur Grenze des der Untersuchung zugänglichen Spektralbereichs verfolgen. Das Absorptionsspektrum setzt sich jenseits dieser Grenze fort, die Absorptionsbanden, die sich, von 1950 Å beginnend, nach langen Wellenlängen hin anschließen, wurden von Kimura und Miyanishi (l. c.) und Pringsheim und Rosen (l. c.) ausgemessen. Bezüglich der Einordnung der Banden dieses Systems kann man sich dem von Sponer und Watson (l. c.) angegebenen und von Warren (l. c.) vervollständigten Schema anschließen, mit der Abänderung, daß auf Grund der vorliegenden Messungen die Anordnung der unterhalb 1950 Å beobachteten Bandkanten in ein — statt in zwei — Progressionen gerechtfertigter erscheint. Durch die Untersuchung von Warren ist die Vermutung, daß die von den verschiedenen Autoren gefundenen Banden einem System angehören, gestützt worden. Da die Einordnung der zahlreichen Banden besonders am langwelligen Ende des Systems nicht unbedingt eindeutig ist, erscheint die Annahme eines weiteren Molekülterms für die bisher nicht eingeordneten Banden von Pringsheim und Rosen am roten Ende des „feinkannellierten" Systems unnötig, besonders da auch aus dem bisher bekannten Teil des Termschemas für das Jodmolekül keine Anhaltspunkte für einen Term passender Energie abzuleiten sind.

Die lineare Extrapolation der Konvergenzgrenze des „feinkannellierten" Systems ergibt einen Wert von 59400 ± 800 cm^{-1} oder 7,33 ± 0,10 Volt. Die Dissoziationsenergie des oberen Molekülzustands beträgt etwa 14250 cm^{-1} oder 1,76 Volt. Die Lage der 0, 0-Bande des Systems läßt sich wegen der Ungenauigkeit der Einordnung der Banden am langwelligen Ende nur zu ungefähr 45150 cm^{-1} angeben.

Die Konvergenzgrenze des „feinkannellierten" Systems ist bei etwa 1684 Å (59400 cm^{-1}) zu erwarten. Die Dissoziationsenergie des Jods im Grundzustand des Moleküls beträgt 1,535 Volt[1]), mithin bleibt ein Energiebetrag von etwa 5,79 Volt als Anregungsenergie für die Dissoziationsprodukte im angeregten Zustand zur Verfügung. Bei der Frage nach der Verwendung dieses Energiebetrages scheidet die Möglichkeit der Anregung des $6\,s\,{}^4P$-Terms aus, der theoretisch der nächste über dem Grundzustand $5\,p\,{}^2P$ des Jodatoms liegende Term sein sollte. Die Atomresonanzlinie $5\,p\,{}^2P \longleftrightarrow 6\,s\,{}^4P$ liegt bei 1830 Å[2]), entsprechend einer Energie von 6,74 Volt. Nimmt man als Dissoziationsprozeß die Bildung zweier entgegengesetzt geladener Jodionen an, so ist die Anregungsenergie die um die Elektronenaffinität des Jodatoms verminderte Ionisierungsspannung. Die Elektronenaffinität des Jods beträgt 3,140 ± 0,07 Volt[3]), die Ionisierungsarbeit ist nicht genau bekannt, die in der Literatur aufgeführten Werte schwanken zwischen 8 und 12 Volt[4]). Die Richtigkeit der Deutung vorausgesetzt, ergibt sich aus der Extrapolation der Konvergenzgrenze dieses Bandensystems die Ionisierungsarbeit des Jodatoms zu 8,9 ± 0,2 Volt.

In Übereinstimmung zu der Deutung steht der Befund von Ludlam und West[5]), wonach Joddampf bei Bestrahlung mit Licht des Al-Funkens elektrisch leitend wird.

Der angeregte Elektronenzustand des „feinkannellierten" Systems ist nach van Vleck[6]) ein ${}^1\Sigma_u^+$-Term. Mulliken[7]) wies darauf hin, daß dieser Zustand die gleichen Eigentümlichkeiten — im Vergleich zum Grundzustand stark verkleinertes Schwingungsquant ω_0 und im Zusammenhang damit großer Kernabstand bei erhöhter Dissoziationsarbeit — aufweist wie der ${}^1\Sigma_u^+$-Zustand des H_2-Moleküls und analoge Zustände des Li_2, Na_2 usf. Der ${}^1\Sigma_u^+$-Zustand im H_2 resultiert aus dem Zusammenwirken zweier Ionen H^+

[1]) W. G. Brown, Phys. Rev. **38**, 709, 1931. — [2]) L. A. Turner, ebenda **31**, 983, 1928. — [3]) P. P. Sutton u. J. E. Mayer, Journ. chem. Phys. **3**, 20, 1935. — [4]) U. a. H. F. Fruth u. O. S. Duffendack, Phys. Rev. **27**, 248, 1926; R. S. Mulliken, Journ. Chem. Phys. **2**, 782, 1934. — [5]) E. B. Ludlam u. W. West, Proc. Roy. Soc. Edinb. **45**, 34, 1924. — [6]) J. van Vleck, Phys. Rev. **40**, 544, 1932. — [7]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **46**, 549, 1934.

und H^- (^1S) und die Neigung und Lage der Potentialkurve $^1\Sigma_u^+$ läßt sich nach Hund, Kemble u. a. aus dem Ionencharakter der Bindung verstehen. Während der $^1\Sigma_u^+$-Zustand des H_2 an der Grenze jedoch nicht zur Trennung in die Ionen H^+ und H^- (^1S) führt — es entsteht ein Wasserstoffatom im zweiquantigen Zustand —, weil die Potentialkurve des $^1\Sigma_u^+$-Zustandes in diesem Falle verbotenerweise mehrere $^1\Sigma_u^+$-Kurven, die aus dem Zusammenwirken eines normalen und eines angeregten Wasserstoffatoms hervorgehen, schneiden müßte, entstehen im Jod offenbar entgegen der Annahme von Mulliken (l. c.) die Jodionen J^+ ($^3P_2$) und J^- ($^1S_0$). Im Gegensatz zum Wasserstoffmolekül erscheint bei dem schwereren J_2 ein Überschneiden gleichartiger Terme entgegen den strengen Regeln möglich, besonders da die Elektronenkonfiguration der in Betracht kommenden Zustände voneinander sehr verschieden ist.

Die Einordnung der in Tabelle 1 aufgeführten Banden in verschiedene Bandkantenschemata zeigen die Tabellen 3 bis 9. Für die Einordnung der Banden in die einzelnen Schemata waren die Reihenfolge ihres Erscheinens im Spektrum, ihre Lage und Intensität notwendige Anhaltspunkte.

Bei der jeweils geringen Zahl der gemessenen Schwingungsfrequenzdifferenzen ist eine Extrapolation der Konvergenzgrenzen der einzelnen Bandensysteme mit einer sehr großen Unsicherheit behaftet. Man wird annehmen dürfen, daß die Dissoziationsarbeiten der angeregten Molekülterme der Dissoziationsenergie des Grundzustandes vergleichbar sind und damit einen Zerfall des angeregten Jodmoleküls an der Grenze in ein ^2P und ein ^4P-Jodatom vermuten.

In dem in Tabelle 3 in Form eines Kantenschemas dargestellten Bandensystem ist die Bande bei 1750,09 Å (57139,9 cm^{-1}) im Vergleich zu der Bande bei 1756,46 Å (56932,8 cm^{-1}) unscharf. Das verwaschene Aussehen der Banden nimmt weiter zu bei den Banden 1743,73 Å (57348,3 cm^{-1})

Tabelle 3. Bandkantenschema des Übergangs $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Pi_{1u}$.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5
0	56 932,8	56 719,3	56 512,0			
1	57 139,9			56 504,9		
2	348,3	○				
3	530,9	○	57 121,6			
4	738,4	○	○			
5	944,5	○	○	57 312,9		
6			57 725,5	○		
7					57 494,0	

und 1738,20 Å (57530,9 cm^{-1}), und die nachfolgenden Banden bei 1731,95 Å (57738,4 cm^{-1}) und 1725,79 Å (57944,5 cm^{-1}) erscheinen wieder schärfer. Nach Ausweis des Schemas handelt es sich hierbei um Übergänge in einen Molekülzustand mit nur wenig verändertem Schwingungsquant ($\omega_0'' = 213{,}67\,cm^{-1}$, $\omega_0' = 206\,cm^{-1}$). Man wird annehmen, daß beide Zustände nur geringe Abweichungen im Kernabstand aufweisen. Die Numerierung der Schwingungsquanten in Tabelle 3 ist wahrscheinlich richtig, die 0, 0-Bande ist besonders intensiv. Der nahezu gleiche Kernabstand und im Zusammenhang damit das ungefähr gleich große Trägheitsmoment haben zur Folge, daß eine ausgeprägte Kantenbildung in den einzelnen Banden unterbleibt und die Banden dadurch ein unscharfes Aussehen erhalten. Die aus dem Bandkantenschema abzulesenden Frequenzdifferenzen sind deshalb auch weniger genau, als der Genauigkeit der Wellenlängenmessung entsprechen würde. Weiterhin werden die Übergänge, die im Kantenschema parallel der Diagonale angeordnet sind, hervortreten. Da diese Übergänge 0, 0; 1, 1; 2, 2 usf. energetisch nur wenig voneinander verschieden sind, erscheinen die Banden bei 1756,45, 1743,73, 1738,20, 1731,95 Å verbreitert. Dementsprechend wurden sowohl das lang- als auch das kurzwellige Ende der Banden, die bei höheren Joddrucken verbreitert erscheinen, gemessen und die Messungen bei der Aufstellung des Kantenschemas berücksichtigt. Die angeführten Ursachen genügen jedoch nicht, um die Verwaschenheit der Banden auch bei kleinen Joddampfdrucken zu erklären. Man wird zusätzlich eine Prädissoziation des Moleküls annehmen müssen, durch welche die entsprechenden Schwingungsterme des angeregten Zustandes verbreitert erscheinen.

Tabelle 4. Bandkantenschema des Übergangs $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Pi_{0u}$.

a)

v' \ v''	0
0	59 217,1
1	428,7
2	644,5
3	858,7

b)

v' \ v''	0	1
0	59 428,7	59 217,1
1	644,5	
2	858,7	

Für die Aufstellung des in Tabelle 4 wiedergegebenen Kantenschemas ergeben sich die beiden angeführten Möglichkeiten. Die Bande bei 1688,70 Å (59217,1 cm^{-1}) läßt sich als 0, 0 oder als 1, 0-Übergang deuten. Für die erstere Einordnung a) spricht die relative Intensität der Banden, für die letztere Möglichkeit b) die Größe der Schwingungsfrequenzdifferenz. Da es sich bei diesem System gleichfalls um Übergänge aus dem Grundzustand des Jodmoleküls in einen angeregten Zustand mit fast gleich großem Schwin-

gungsquant und Kernabstand handelt, gilt für die Genauigkeit der Frequenzdifferenzen das zu Tabelle 3 Gesagte. Mit steigender Schwingungsquantenzahl des angeregten Zustandes werden die Banden des Systems Tabelle 4 diffus. Als Erklärung für diese Erscheinung ist gleichfalls Prädissoziation des Jodmoleküls im angeregten Zustand anzunehmen. Der Grund dafür, daß auch bei einer Steigerung der Jodkonzentration Übergänge zu höheren Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes nicht erscheinen, wird die bei den höheren Schwingungstermen größer werdende Übergangswahrscheinlichkeit in den störenden Molekülzustand sein.

Mit einer weiter unten (Tabelle 7) zu besprechenden Ausnahme tritt in den anderen im untersuchten Spektralbereich beobachteten Bandensystemen des Jods keine durch starkes Unscharfwerden der Banden in Erscheinung tretende Prädissoziation auf. Die Schwingungsquanten der angeregten Zustände sind bei den Systemen der Tabellen 3 und 4 nahezu gleich. Es ist anzunehmen, daß es sich bei den beiden Systemen um die Komponenten eines Multipletts handelt. Die verschiedenen Elektronenterme, die man für das Jodmolekül erwarten sollte, sind von Mulliken (l. c.) angegeben worden. Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes des Jodmoleküls läßt sich symbolisch durch einen Ausdruck darstellen von der Form $(5\,p\sigma + 5\,p\sigma, \sigma_g)^2\,(5\,p\pi)^4\,(5\,p\pi)^4\,{}^1\Sigma_g^+$ (die Elektronen innerhalb der abgeschlossenen Schalen bleiben unberücksichtigt). Einzelne Elektronen des Moleküls zeigen ein Verhalten, das eine Bezeichnung durch Atomquantenzahlen geeignet erscheinen läßt (z. B. $5\,p\pi$), andere sind mehr Molekülelektronen (z. B. $5\,p\sigma + 5\,p\sigma$), wobei das Symbol andeuten soll, daß gewisse Elektroneneigenschaften durch die normalisierte Summe der Eigenfunktionen zweier $5\,p\sigma$-Elektronen der Jodatome dargestellt werden können. Das Symbol σ_g bezieht sich auf die Systematik der Elektronen. Die angeregten Terme des Jodmoleküls kann man sich dadurch entstanden denken, daß man zu dem Jodmolekülion, das man entsprechend den drei Ionisierungsmöglichkeiten symbolisch durch die Ausdrücke $(5\,p\sigma + 5\,p\sigma, \sigma_g)^2\,(5\,p\pi)^4\,(5\,p\pi)^3$, ${}^2\Pi_{g\,3/2,\,1/2}$, $(5\,p\sigma + 5\,p\sigma, \sigma_g)^2\,(5\,p\pi)^3\,(5\,p\pi)^4$, ${}^2\Pi_{u\,3/2,\,1/2}$ und $(5\,p\sigma + 5\,p\sigma, \sigma_g)\,(5\,p\pi)^4\,(5\,p\pi)^4$, ${}^2\Sigma_g^+$ darstellen kann, jeweils ein angeregtes Elektron hinzufügt. Die im Spektrum des Jodmoleküls bekannten ultraroten und sichtbaren Absorptionsbanden sind Übergänge zu angeregten Zuständen von der Form $\sigma_g^2\,\pi^4\,\pi^3\,\sigma_u^*$; ${}^{1,3}\Pi_u$. Das „feinkannellierte" System ist als Übergang vom Grundzustand des Moleküls ${}^1\Sigma_g^+$ in einen angeregten Zustand von der Form $\sigma_g\pi^4\,\pi^4\,\sigma_u^*$, ${}^1\Sigma_u^+$ zu deuten. Entsprechende weitere angeregte Zustände sind $\sigma_g\pi^4\,\pi^3\,\sigma_u^{*\,3}$, ${}^{1,3}\Pi_g$, ${}^{1,3}\Pi_u$, und die Bandensysteme der Tabellen 3 und 4 werden als Über-

gänge in den Zustand $^3\Pi_u$ angenommen. Der Abstand der 0, 0-Banden beider Systeme von 2284 bzw. 2496 cm^{-1} würde der Multiplettaufspaltung entsprechen, die man für einen solchen $^3\Pi$-Zustand erwarten sollte. Die Banden der Tabelle 3 sind Übergänge zu der energetisch tiefer gelegenen Komponente $^3\Pi_{1u}$ und die der Tabelle 4 zu der Komponente $^3\Pi_{0u}$. Bei der Größe der Multiplettaufspaltung besteht ein Verbot für Übergänge zwischen zwei Termen verschiedener Multiplizität nicht mehr streng, die relativ große Intensität der Banden ist mit der Deutung nicht im Widerspruch.

Tabelle 5. Bandkantenschema des Übergangs
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow [(^2\Pi_{u\,3/2})\sigma_g^\times]\,\Pi_{2,1u}$.

v' \ v''	0	1	2	3
0	57 793,6	57 576,7	57 400,0	57 174
1	58 039,2			
2	293,7			
3	563,3			
4	843,8	58 585,6		
5			58 633,5	

Die Banden des in Tabelle 5 dargestellten Bandensystems, die bei steigendem Joddampfdruck zuerst zur Beobachtung gelangen, sind die Banden bei 1715,45 Å (58293,7 cm^{-1}) und 1707,45 Å (58563,3 cm^{-1}). Sie sind, wie auch die übrigen Banden des Systems, violett abschattiert und einigermaßen scharf. Das Schwingungsquant ω_0' des angeregten Zustandes ist mit 260 cm^{-1} etwas größer als das des Grundzustandes. Die Numerierung der Schwingungsquanten wird wahrscheinlich zutreffend sein.

Tabelle 6. Bandkantenschema des Übergangs
$^1\Sigma_g^+ \rightarrow [(^2\Pi_{u\,1/2})\sigma_g^\times]\,\Pi_{0+,1u}$.

v' \ v''	0	1	2	3
0	62 802	62 607		
1	63 099	901	62 678	62 461
2	362	63 177		751
3	573	379		
4	822			
5	64 065			

Die Banden des Kantenschemas der Tabelle 6 fallen in ein Gebiet, in welchem eine starke Überdeckung des Wasserstoffkontinuums durch das Viellinienspektrum die Genauigkeit der Wellenlängenmessung stark beeinträchtigt. Die Banden sind violett abschattiert. Das Schwingungs-

quant des angeregten Zustandes beträgt etwa 260 cm^{-1}. Die Numerierung der Schwingungsquanten dürfte richtig sein. Die Übereinstimmung der Schwingungsquanten der beiden angeregten Molekülzustände der Schemata der Tabellen 5 und 6 legt die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen beiden Systemen ebenfalls um die Komponenten eines Multipletts handelt. Die Aufspaltung beträgt 5008 cm^{-1} und hat etwa die gleiche Größe wie die bei den vakuumultravioletten Bandensystemen des JCl und JBr beobachtete Multiplettaufspaltung (4713 cm^{-1} bei JCl und 4668 cm^{-1} bei JBr)[1]). Da es sich bei den angeregten Molekülzuständen in den vakuumultravioletten Spektren des JCl und JBr offenbar um solche handelt, bei denen ein dem Jodatom zuzuordnendes Elektron des Moleküls angeregt ist (für diese Deutung spricht die Gleichheit der Multiplettaufspaltung), ist die Termklassifizierung der Bandensysteme Tabelle 5 und 6 die gleiche wie bei den angeführten Spektren des JCl und JBr. In allen Fällen (bei den Bandensystemen des JCl, JBr, BrCl und J_2) ist das Schwingungsquant im angeregten Zustande etwas größer als im Grundzustand des Moleküls. Die seinerzeit bei der Untersuchung der Spektren der gemischten Halogenmoleküle gegebene Deutung dürfte unzutreffend sein, die wohl richtigere Termklassifizierung gab Mulliken (l.c.). Symbolisch läßt sich der angeregte Molekülterm wiederum darstellen durch den Ausdruck $\sigma_g^2\pi^4\cdot\pi^3\,\sigma^\times$, $\Pi_{(1,0,1,2)g,u}$, wobei $\sigma^\times$ den dem oben gekennzeichneten σ^* nächst fester gebundenen Elektronenzustand bezeichnen soll. Nach Mulliken (l. c.) ist anzunehmen, daß das Elektron im Zustand $\sigma^\times$ nur schwach bindend wirkt und sich in weitem Abstand von den Atomkernen bewegt. Dadurch ist die Kopplung zwischen dem angeregten Elektron $\sigma^\times$ und dem $\sigma_g^2\pi^4\pi^3$, $^2\Pi_{u\,3/2,\,1/2}$ J_2^+-Rest nur schwach. Der J_2^+-Rumpf wird durch gut definierte Quantenzahlen S, Λ, Σ und Ω beschrieben. Der Spin des hinzugefügten $\sigma^\times$-Elektrons orientiert sich zur magnetischen Achse des J_2^+-Rumpfes und bildet mit Ω die Resultierende $\bar{\Omega} = \Omega \pm {}^1/_2$, so daß das Molekül als ganzes wohl Λ und Ω als Quantenzahlen hat, jedoch kein definiertes S besitzt. Infolgedessen verliert es den Sinn, von Singulett- oder Triplettzuständen bei den entstehenden Zuständen $\sigma_g^2\pi^4\pi^3\sigma^\times$, $\Pi_{(1,0,1,2)g\,u}$ zu sprechen, sondern sie lassen sich symbolisch darstellen durch die Ausdrücke $[(\sigma_g^2\pi^3\pi^4, {}^2\Pi_{u\,3/2})\,\sigma_g^\times]\Pi_{2,1u}$ und $[(\sigma_g^2\pi^3\pi^4, {}^2\Pi_{u\,1/2})\,\sigma_g^\times]\Pi_{1,0^+u}$.

Die in den Tabellen 5 und 6 dargestellten Bandensysteme sollten nach der Deutung von Mulliken in Analogie zu den entsprechenden Übergängen im JCl- und JBr-Molekül die Terme $[({}^2\Pi_{u\,3/2})\,\sigma_g^\times]_{2,1u}$ und $[({}^2\Pi_{u\,1/2})\,\sigma_g^\times]_{0,1^+u}$

[1]) H. Cordes u. H. Sponer, l. c.

als angeregte Molekülzustände zeigen, wobei die Aufspaltung der Komponenten $\Omega = 1, 2$ bzw. $\Omega = 0, 1$ zu gering ist, um bei der Dispersion des zur Verfügung stehenden Spektralapparates bemerkbar zu werden. Der gegenseitige Abstand der 0, 0-Banden der Bandensysteme in Tabelle 5 und 6, d. h. also die Aufspaltung $(^2\Pi_{1/2}\sigma)\,\Pi_{0^+,1} - (^2\Pi_{3/2}\sigma)\,\Pi_{1,2}$ sollte nach der theoretischen Voraussage etwa 5400 cm^{-1} betragen. Man erhält den Wert 5000 cm^{-1}.

Die scharfe und ziemlich intensive Bande bei 1696,68 Å (58937,3 cm^{-1}) ist zusammen mit den sehr diffusen und breiten Banden bei 1690,9 Å (59140 cm^{-1}) und bei 1685 2 Å (59340 cm^{-1}) in keines der bisher aufgeführten Bandkantensysteme befriedigend einzuordnen. Es besteht deshalb die Möglichkeit, daß die Banden ein weiteres Bandensystem des Jods bilden (Tabelle 7). Als Ursache für die starke Verwaschenheit der Banden dürfte Prädissoziation anzunehmen sein.

Tabelle 7.

v' \ v''	0
0	58 937,3
1	59 140
2	340

Tabelle 8.

v' \ v''	0	1
0	61 824	61 622
1	920	
2	62 019	

Tabelle 9.

v' \ v''	0	1
0	64 329	64 092
1	422	
2	570	
3	683	
4	817	

In der Tabelle 8 ist die Einordnung der gemessenen Banden um 1615 Å in ein Bandkantenschema wiedergegeben. Ob die Numerierung des Schwingungsquanten zutrifft, ist nicht sicher. Die Messungen sind recht wenig genau, weil die Überlagerung des Wasserstoffkontinuums durch das Viellinienspektrum stark stört. Die Lage der einzelnen Banden läßt sich nur ungefähr angeben. Das Schwingungsquant des angeregten Zustandes beträgt etwa 100 cm^{-1}.

Am kurzwelligen Ende des untersuchten Spektralgebiets um 1550 Å scheinen bei höherem Druck noch einige schwache Banden aufzutreten. Da jedoch die Überlagerung durch das Viellinienspektrum stark stört und die Möglichkeit einer Täuschung nicht ausgeschlossen werden kann, seien die Wellenlängen und Wellenzahlen und die Einordnung dieser Banden in ein Kantenschema (Tabelle 9) mit Vorbehalt wiedergegeben.

Die Numerierung der Schwingungsquanten des angeregten Zustandes ist willkürlich. Das Schwingungsquant im oberen Molekülzustand ist etwa 120 cm^{-1}. Es liegt nahe, das System in Zusammenhang zu bringen mit dem in Tabelle 8 dargestellten Kantenschema und beide als Komponenten

eines Multipletts zu deuten. Die Größe der Multiplettaufspaltung (etwa 2500 cm^{-1}) entspricht der Aufspaltung, die man für einen $^3\Pi$-Zustand erwarten sollte. Nach der Zuordnungsregel von Witmer und Wigner[1]) sind durch Zusammenwirken eines ^4P- und eines ^2P-Jodatoms mehrere $^3\Pi$-Zustände möglich. In der Klassifizierung durch Molekülelektronen wird man mit Mulliken bei den angeregten Molekülniveaus an einen Zustand denken von der Form $\sigma^2\pi^4\pi^2\sigma^{*2}$, $\sigma^2\pi^3\pi^3\sigma^{*2}$, $\sigma\pi^4\pi^3\sigma^{*2}$ oder $\pi^4\pi^4\sigma^{*2}$.

Bei der Klassifizierung des in Tabelle 7 angeführten Molekülterms wird man außer an die für die Systeme 8 und 9 angeführten Möglichkeiten auch an einen in diesem Spektralbereich erwarteten $^1\Pi$-Zustand denken können[2]).

Das bei 1505 Å einsetzende Kontinuum scheint seiner beobachteten Entwicklung bei Steigerung des Joddampfdruckes nach keine Ähnlichkeit mit den in den Spektren des Cl_2, Br_2 und der gemischten Halogenmoleküle beobachteten kurzwelligen Kontinua zu besitzen. Die rasche Ausbreitung der von kurzen Wellenlängen kommenden kontinuierlichen Absorption in den Spektren dieser Halogenmoleküle wurde darauf zurückgeführt, daß es sich dabei um Übergänge aus dem Grundzustand in den sehr steil verlaufenden Abstoßungsast eines tieferen Molekülterms handelt. Will man die in den Spektren der gemischten Halogenmoleküle beobachteten Prädissoziationserscheinungen in den als $^1\Sigma_g^+ \rightarrow (^2\Pi_{3/2,\,1/2}\sigma^\varkappa)\,\Pi_{1,0,\,1,2}$-Übergang[2]) gedeuteten Bandensystemen auf eine Störung durch die gleiche Abstoßungskurve zurückführen, so wird die Zahl der in Frage kommenden Terme sehr stark verringert; man wird die Abstoßungskurve als $\sigma^2\pi^3\pi^3\sigma^{*2}$, $^3\Sigma^+$-Zustand deuten[2]). Das kurzwellige Kontinuum im J_2 wird man im Gegensatz hierzu als Übergang in eine weniger steil verlaufende Potentialkurve interpretieren, also einem Molekülzustand zuordnen, der an der Grenze in $J^+(^3P_2) + J^-(^1S_0)$ zerfällt.

Für die Deutung der in den verschiedenen Bandensystemen auftretenden Prädissoziationserscheinungen kann man eine ganze Reihe von tieferen Molekültermen heranziehen, die zum Teil Potentialkurven mit flachem, bei großem Kernabstand liegenden Minimum oder auch reine Abstoßungskurven bilden und in zwei ^2P-Jodatome dissoziieren. Entsprechend der Lage der Prädissoziationsstellen in den Bandensystemen der Tabellen 3, 4 und 7 erscheint es bei vernünftigen Annahmen über die Kernabstände der Potentialminima der einzelnen angeregten Molekül-

[1]) E. Wigner u. E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928. — [2]) R. S. Mulliken, l. c.

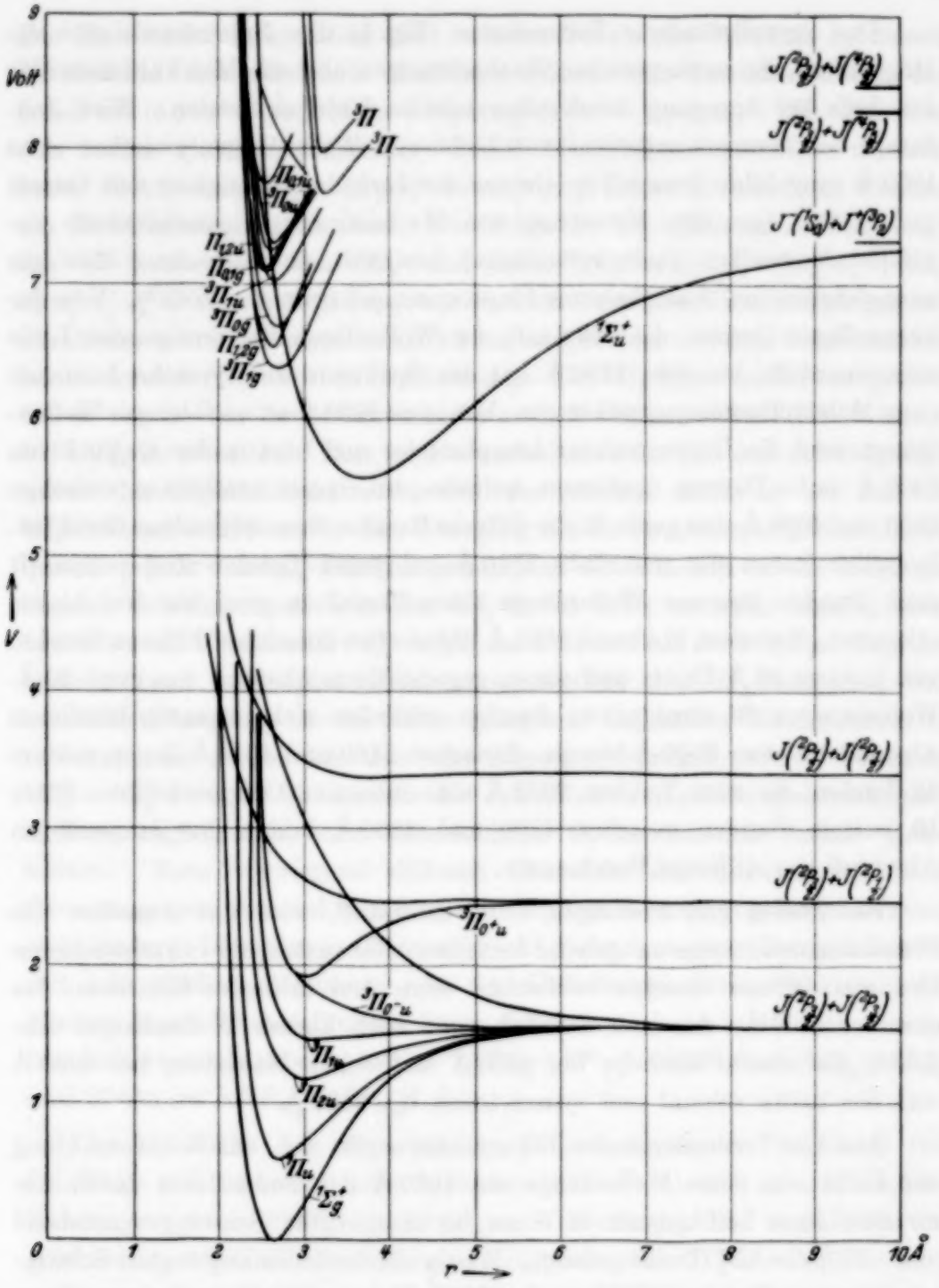


Fig. 1.

zustände nicht unwahrscheinlich, daß die Prädissoziation in den drei Bandensystemen auf eine Störung durch den gleichen Molekülterm zurückgeht. Die Schnittpunkte der Potentialkurven wird man in den kernnahen Ast verlegen.

Das vervollständigte Termschema (Fig. 1) des Jodmoleküls gibt die Möglichkeit, die umfangreichen Beobachtungen über die Molekülfluoreszenz des Jods bei Anregung durch ultraviolettes Licht zu deuten. Wird Joddampf bei Zimmertemperatur mit Licht von Wellenlängen zwischen etwa 1800 Å (ungefähre kurzwellige Grenze der Lichtdurchlässigkeit von Quarz) und 2000 Å (aus den Versuchen von Mc Lennan[1]) abzuschätzende ungefähre langwellige Grenzwellenlänge) bestrahlt, so beobachtet man ein ausgedehntes und kompliziertes Fluoreszenzspektrum des Jods[1]). Von der kurzwelligen Grenze, die etwa mit der Wellenlänge der anregenden Linie zusammenfällt, bis etwa 2150 Å hat das Spektrum das typische Aussehen eines Molekülfluoreszenzspektrums. Von etwa 2020 Å an nach langen Wellenlängen wird die Linienstruktur komplizierter und hört in der Gegend von 2400 Å auf. Diesem Spektrum teilweise überlagert erscheinen zwischen 2150 und 4600 Å eine große Reihe diffuser Banden ohne erkennbare Struktur. Lediglich lassen die unterhalb 2310 Å gelegenen Banden und vereinzelt auch Banden längerer Wellenlänge einen Zerfall in zwei bis drei Linien erkennen. Zwischen 2140 und 2515 Å liegen etwa 20 solcher diffusen Banden von je etwa 10 Å Breite und einem gegenseitigen Abstand von etwa 20 Å. Weitere etwa 30 strukturlose Banden schließen sich in unregelmäßigem Abstand bis etwa 3100 Å hin an. Zwischen 3169 und 4015 Å liegen weitere 25 Banden, die zum Teil um 3250 Å eine intensive Gruppe bilden. Etwa 10 weitere Banden zwischen 4100 und 4600 Å bilden den langwelligen Abschluß der diffusen Bandenserie.

Bei Zusatz von Fremdgas, z. B. Stickstoff, wird das Aussehen des Fluoreszenzspektrums weitgehend verändert. Neben den sehr viel schwächeren Gruppen diffuser Banden beobachtet man drei intensive Kontinua, das eine bei 4800 Å, das sich ziemlich weit nach kurzen Wellenlängen ausdehnt, das zweite ähnliche bei 4300 Å mit einem Maximum bei 4020 Å und das dritte schmal und symmetrisch bei 3460 Å.

Aus dem Termschema des Jodmoleküls ergibt sich, daß bei Bestrahlung mit Licht von einer Wellenlänge um 1900 Å das Jodmolekül durch Absorption eines Lichtquants in einen hochangeregten Schwingungszustand ($v' = 120$) des ${}^1\Sigma_u^+$-Terms gelangt. Wenig oberhalb des angeregten Schwingungsniveaus liegt bei 56933 cm^{-1} (1756,5 Å) das nullte Schwingungsniveau der energetisch tiefergelegenen $\Omega = 1$-Komponente des ${}^3\Pi$-Zustandes.

[1]) J. C. Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 289, 1913; J. C. Mc Lennan, ebenda **91**, 23, 1915; O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923; F. G. Loomis u. A. J. Allen, Phys. Rev. **33**, 639, 1929; P. Hirschlaff, ZS. f. Phys. **75**, 325, 1932.

Die Elektronenkonfiguration der äußeren Schale des Moleküls in diesem $^3\Pi$-Zustand läßt sich nach Mulliken schematisch darstellen durch den Ausdruck $(5\,p\pi)^4\,(5\,p\pi)^3\,(5\,p\sigma+5\,p\sigma,\sigma_g)\,(5\,p\sigma-5\,p\sigma,\sigma_u)^2$; $^3\Pi$. Zwischen den beiden gleichen, angenähert durch Atomelektronensymbole darstellbaren Elektronengruppen $(5\,p\pi)^4$ bzw. $(5\,p\pi)^3$ findet in schnellem Wechsel ein Elektronenaustausch statt. Die Folge ist die „Resonanzaufspaltung" des $^3\Pi$-Terms in einen $^3\Pi_g$- und einen $^3\Pi_u$-Term: $\sigma_g\,\pi_u^4\,\pi_g^3\,\sigma_u^{*2}$, $^3\Pi_g$; $\sigma_g\,\pi_u^3\,\pi_g^4\,\sigma_u^{*2}$, $^3\Pi_u$. Infolge des $g \nrightarrow g$-Auswahlverbots bei Termübergängen mit Strahlung tritt im Absorptionsspektrum lediglich der mit dem Grundzustand kombinierende $^3\Pi_u$-Term in Erscheinung. Der $^3\Pi_g$-Term ist der energetisch tiefere von beiden Zuständen und ist nach Mulliken etwa 0,7 Volt unterhalb $^3\Pi_u$ zu erwarten. Man wird erwarten müssen, daß das Schwingungsquant des $^3\Pi_g$-Zustandes etwa von der gleichen Größe ist wie das des $^3\Pi_u$-Zustandes (200 cm^{-1}). Ein Übergang des durch Absorption eines Lichtquants primär im $^1\Sigma_u^+$-Zustand angeregten Jodmoleküls in die tiefer gelegenen Schwingungsniveaus des $^3\Pi_g$-Terms führt zu einer bislang nicht beobachteten Fluoreszenz $^1\Sigma_u^+ \nrightarrow {}^3\Pi_g$ im Ultrarot bei etwa 4,3 μ. Von den verschiedenen angeregten Schwingungsniveaus des $^3\Pi_g$-Zustandes sind nunmehr Übergänge in die tiefer gelegenen ungeraden Molekülterme zu erwarten, die ebenso wie der zum Absorptionsprozeß inverse Übergang $^1\Sigma_u^+ \nrightarrow {}^1\Sigma_g^+$ zu einer Fluoreszenz des Jodmoleküls in einem spektroskopisch leichter zugänglichen und untersuchten Spektralbereich Anlaß geben sollten. Dem vorwiegend diffusen Charakter der ultravioletten Jodfluoreszenz entsprechend wird man nach der von Kuhn[1]) gegebenen Deutung insbesondere Übergänge in energetisch tiefer gelegene Potentialkurven mit sehr flachem Minimum oder in Abstoßungskurven erwarten. Die Minima dieser Potentialkurven liegen dementsprechend in der Nähe der getrennten Atomterme bei 12443 cm^{-1} $(^2P_{3/2}+{}^2P_{3/2})$, 20038 cm^{-1} $(^2P_{3/2}+{}^2P_{1/2})$ und 27633 cm^{-1} $(^2P_{1/2}+{}^2P_{1/2})$.

In der Reihe der ultravioletten Fluoreszenzbanden des Jods tritt eine Folge von diffusen Banden besonders hervor[2]), die sich an eine intensive Bandengruppe um 3250 Å nach langen Wellenlängen hin anschließt. Der gegenseitige Abstand dieser Banden steigt von etwa 215 cm^{-1} an der kurzwelligen Seite nach längeren Wellenlängen hin stark an. Nach der Kuhnschen Deutung entspricht der Bandenabstand von etwa 215 cm^{-1} der Größe des Schwingungsquants im oberen Zustand und die kurzwellige Grenzwellenlänge der Bandenfolge (3169 Å entsprechend 31547 cm^{-1}) dem Über-

[1]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930. — [2]) O. Oldenberg, l. c.

gang in den praktisch mit der Energielage der getrennten Atomterme identischen Teil der Potentialkurve des unteren Zustandes. Eine analoge Deutung würde für die sich von der Wellenlänge 4130 Å (24206 cm^{-1}) nach Rot hin anschließende diffuse Bandengruppe gelten, deren kurzwelliger nach Rot zu größer werdende Bandenabstand etwa 220 cm^{-1} beträgt. Bei der dritten Bandengruppe schließlich, die sich von der Wellenlänge 2545 Å (39281 cm^{-1}) nach langen Wellenlängen hin erstreckt, wird der Charakter einer diffusen Bandenserie vom Kuhnschen Typus durch Überlagerung anderer Übergänge etwas verwischt. Der gegenseitige Abstand der Banden am kurzwelligen Ende der Serie beträgt wiederum etwa 230 cm^{-1} und steigt nach Rot hin an. Die etwa gleiche Größe des als Schwingungsquant im oberen Molekülzustand zu deutenden Abstands der Banden am kurzwelligen Ende der einzelnen Serien und die Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Energiewert, den man für das Schwingungsquant des $^3\Pi_{1g}$-Zustandes erwarten sollte, lassen vermuten, daß die drei beobachteten diffusen Bandenserien Übergänge von dem gleichen oberen $^3\Pi_{1g}$-Molekülniveau zu drei verschiedenen tiefer gelegenen Potentialkurven sind, die kein oder ein nur schwach ausgebildetes Potentialminimum haben. Die kurzwelligen Grenzen der Serien entsprechen jeweils dem Übergang in solche Teile der tieferen Potentialkurven, die in der Nähe der Energiewerte für die getrennten Atomterme bei 12443 cm^{-1}, 20038 cm^{-1} und 27633 cm^{-1} liegen. Dadurch läßt sich die Lage des $^3\Pi_{1g}$-Terms festlegen zu (12443 + 39281) cm^{-1} = (20038 + 31547) cm^{-1} = (27633 + 24206) cm^{-1} = 51720 cm^{-1}. Der gegenseitige Abstand der beiden $^3\Pi_u$- und $^3\Pi_g$-Terme, welcher der mittleren Anregungsenergie $\pi_g \rightarrow \pi_u$ des Molekülelektrons entspricht, beträgt (56933 — 51720) cm^{-1} = 5210 ± 150 cm^{-1} oder 0,64 ± 0,02 Volt. Das Minimum der Potentialkurve der $^3\Pi_0$-Komponente des $^3\Pi_g$-Terms sollte bei (59217 — 5210) cm^{-1} = 54000 cm^{-1} bzw. bei (59429 — 5210) cm^{-1} = 54220 cm^{-1} liegen. Wird die ultraviolette Molekülfluoreszenz des Jods durch Wellenlängen unterhalb etwa 1850 Å angeregt, so sollte man einen Übergang $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Pi_{0g}$ gleichfalls erwarten. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen der $^3\Pi_{0g}$-Komponente und den für das Auftreten der diffusen Molekülfluoreszenzserien verantwortlichen Molekülzuständen ist verglichen mit der Übergangswahrscheinlichkeit aus der $^3\Pi_{1g}$-Komponente — in Übereinstimmung mit den Absorptionsaufnahmen — offenbar wesentlich geringer, da bei Anregung der Fluoreszenz durch Einstrahlung der Hg-Linie 1849,6 Å Banden dieses Typus nicht oder nur sehr schwach auftreten. Die Deutung der kurzwelligen „echten" Molekülfluoreszenz weiter unten macht es sehr wahrscheinlich, daß primär

auch Übergänge aus dem $^1\Sigma_u^+$-Zustand in die Schwingungsniveaus der $^3\Pi_0$-Komponente des $^3\Pi_g$-Terms vorkommen. Die Übergänge aus diesen mittelbar erreichten Schwingungsniveaus in tiefer gelegene Molekülzustände geben Anlaß zum Auftreten zusätzlicher Fluoreszenzlinien.

Analog wie bei den Komponenten des $^3\Pi$-Terms sind auch zu den ungeraden $(^2\Pi_{1/2}\sigma^x)\Pi_{1,0}$; $(^2\Pi_{3/2}\sigma^x)\Pi_{1,2}$-Molekülzuständen energetisch tiefer gelegene gerade Molekülterme zu erwarten. Da der Abstand dieser Terme ebenso durch die Anregung $\pi_g \to \pi_u$ bedingt ist, wird man bei etwa $(57794 - 5210)\ \mathrm{cm}^{-1} = 52580\ \mathrm{cm}^{-1}$ das Potentialminimum des geraden $(^2\Pi_{3/2}\sigma^x)\Pi_{1,g}$-Doppelterms erwarten. Die gleichfalls diffusen Banden, welche durch Übergänge aus den sekundär erreichten Schwingungsniveaus dieses Molekülterms in die tiefer gelegenen Potentialkurven ohne ausgeprägtes Minimum entstehen, sollten gegenüber den oben gedeuteten verwaschenen Banden um etwa $(52580 - 51720)\ \mathrm{cm}^{-1} = 860\ \mathrm{cm}^{-1}$ nach kurzen Wellenlängen verschoben sein. In der sich von der kurzwelligen Grenze bei 2545 Å anschließenden diffusen Bandenserie sind diejenigen Banden, welche nicht in die nach der oben gegebenen Deutung zu erwartende Bandenserie fallen, in eine neue Serie einzuordnen, welche um etwa 815 cm^{-1} nach Violett verschoben ist. Dem größeren Schwingungsquant des $^1\Pi$-Terms (260 cm^{-1}) entsprechend wird das Potentialminimum dieses Terms gegenüber dem des $^3\Pi$-Terms etwas nach kleineren Kernabständen verschoben sein. Die den Übergängen aus diesem $^1\Pi$-Term entsprechenden diffusen Banden zeigen demzufolge einen größeren gegenseitigen Abstand auf der kurzwelligen Seite der Bandenfolge und erreichen offenbar nicht ganz die bei 2490 Å zu erwartende kurzwellige Grenze.

Neben diesen zu diffusen Banden Anlaß gebenden Übergängen bedingen die zum Absorptionsprozeß $^1\Sigma_g^+ \to {}^1\Sigma_u^+$ inversen Übergänge $^1\Sigma_u^+ \to {}^1\Sigma_g^+$ das Auftreten einer normalen Molekülfluoreszenz, die sich — von einigen antistokesschen Gliedern abgesehen — an die Wellenlänge der eingestrahlten Linie nach Rot hin anschließt. Die Fluoreszenzlinien haben einen gegenseitigen Abstand voneinander, welcher der Größe der Schwingungsquanten im Grundzustand entspricht. Wird die ultraviolette Fluoreszenz durch Einstrahlung der Linie 1849,6 Å (54066 cm^{-1}) angeregt, so läßt sich das Fluoreszenzlinienspektrum bis zu einer langwelligen Grenze bei 2400 Å (41667 cm^{-1}) verfolgen, d. h. so lange, als Übergänge in den Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ des Jodmoleküls möglich sind. Bei $(54066 - 41667)\ \mathrm{cm}^{-1} = 12400\ \mathrm{cm}^{-1}$ ist die Dissoziationsgrenze des $^1\Sigma_g^+$-Zustandes in zwei $^2P_{3/2}$-Jodatome erreicht. Das an der kurzwelligen Grenze einfache und übersichtliche Fluoreszenzlinienspektrum wird oberhalb 2020 Å (49500 cm^{-1}) verwickelter.

Man wird zur Erklärung dieses Befundes annehmen, daß nunmehr zusätzlich Übergänge in einen oder mehrere über dem Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ liegende weitere Molekülterme möglich sind. Aus dem Termschema des Jodmoleküls ist ein $^3\Pi_{2u}$-Zustand bekannt, der jedoch wahrscheinlich nur wenig unterhalb des $^3\Pi_{1u}$-Terms liegen wird, dessen ungefähre Lage die Untersuchung des Absorptionsspektrums des Jodmoleküls im äußersten Rot und beginnenden Ultrarot ergeben hat[1]). Aus thermodynamischen Daten schließt Brown[2]), das auch im Brom weitere unterhalb $^3\Pi_{2u}$ gelegene Molekülterme vorhanden sind. Die Zuordnungsregeln von Wigner und Witmer lassen einen Molekülzustand $^1\Pi_u$ erwarten, der bei der Dissoziation in zwei $^2P_{3/2}$-Jodatome zerfällt. Brown vermutet, daß dieser $^1\Pi_u$-Term energetisch noch unterhalb $^3\Pi_{2u}$ liegt, und für das thermodynamische Verhalten des Broms verantwortlich zu machen ist. Überträgt man diese Annahme auf das Termschema des Jodmoleküls, so wird man zur Deutung der Einzelheiten des ultravioletten Fluoreszenzspektrums annehmen, daß primär ein Übergang aus dem angeregten Schwingungsniveau des $^1\Sigma_u^+$-Zustandes in die Schwingungsniveaus des unmittelbar unterhalb der Energie der anregenden Linie gelegenen $^3\Pi_{0g}$-Zustandes erfolgt, von dem aus unter Emission von Fluoreszenzlicht der $^1\Pi_u$-Zustand erreicht wird. Ein direkter Übergang $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Pi_u$ ist wegen des $u \leftrightarrow u$-Verbots nicht möglich. Wenn diese Deutung zu Recht besteht, sollte der $^1\Pi_u$-Zustand $(54000 - 49500)\ \mathrm{cm}^{-1} = 4500\ \mathrm{cm}^{-1}$ bzw. $(54220 - 49500)\ \mathrm{cm}^{-1} = 4720\ \mathrm{cm}^{-1}$ über dem Grundzustand liegen. Analog den Übergängen $^3\Pi_{0g} \rightarrow {}^1\Pi_u$ sind solche zwischen dem $^3\Pi_{1g}$ und dem $^1\Pi_u$-Zustand zu erwarten, die bei $(51700 - 4500)\ \mathrm{cm}^{-1}$ bzw. $(51700 - 4700)\ \mathrm{cm}^{-1}$ entsprechend etwa 2120 Å einsetzen sollten. Das diesen Übergängen entsprechende Fluoreszenzspektrum ist im Gegensatz zu den Übergängen $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ in höherem Maße ein Fluoreszenzbandenspektrum, da im oberen Molekülniveau nicht mehr nur ein bestimmter Rotationszustand eines Schwingungsniveaus besetzt ist, sondern durch den primären Prozeß $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Pi_g$ eine große Zahl von Schwingungszuständen des $^3\Pi_{1g}$-Terms, und in diesem mindestens je zwei Rotationszustände angeregt sind. In der Tat beobachtet man in Fluoreszenz oberhalb 2100 Å das Einsetzen eines Bandenspektrums. Eine Rotationsstruktur ist auch bei diesen Fluoreszenzbanden allerdings nicht zu erkennen, doch kann das seinen Grund haben in einer vielfachen Überlagerung aller möglichen Übergänge. Daß es sich dabei nicht um „echte diffuse" Banden handelt, geht daraus hervor, daß die Banden eine Auflösung in Teilbanden zeigen.

[1]) W. G. Brown, Phys. Rev. **38**, 1187, 1931. — [2]) Siehe Notiz bei Mulliken, l. c.

Über dem $^1\Pi_u$-Zustand liegen die weiteren Molekülterme $^3\Pi_{2u}$, $^3\Pi_{1u}$ und $^3\Pi_{0u}$. Die Übergänge in diese Molekülzustände lassen das Fluoreszenzspektrum nach langen Wellenlängen in zunehmendem Grade verwickelter erscheinen. Wenn man annimmt, daß die $^3\Pi_{0u}$-Komponente kein oder nur ein sehr flaches, bei großen Kernabständen liegendes Minimum hat, so geben die Übergänge in diesen Zustand Anlaß zu „echt diffusen" Banden. Die in Absorption im nahen Ultrarot zu erwartenden Übergänge $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Pi_u$ sind bislang mit Sicherheit nicht beobachtet worden.

Bei genügend hohem Zusatz eines inerten Gases wird die Jodfluoreszenz derart verändert, daß das Bandenspektrum völlig unterdrückt wird und an seine Stelle drei Kontinua bei 4800, 4300 und 3460 Å treten. Auf Grund der bisherigen Deutung wird man diesen Befund folgendermaßen deuten. Die Jodmoleküle gelangen durch Absorption eines Lichtquants in den $^1\Sigma_u^+$-Zustand. Die mittlere Verweilzeit des Moleküls in diesem Zustand ist gering, die während dieser Zeit erfolgenden Zusammenstöße führen keine merkliche Minderung der Energie der stark angeregten Schwingung herbei. Das Molekül gelangt in die verschiedenen Schwingungsniveaus der energetisch tiefer gelegenen Zustände der Terme $^3\Pi$ und Π. Die mittlere Lebensdauer des Moleküls in diesen Molekülzuständen ist wesentlich größer, und während der erfolgenden Zusammenstöße mit den Fremdgasmolekülen wird etwa vorhandene Schwingungsenergie zum größten Teil dissipiert. Die angeregten Jodmoleküle befinden sich praktisch alle im tiefsten Schwingungsniveau. Von dort aus erfolgt dann die Rückkehr zu tieferen Molekülzuständen unter Emission von Fluoreszenzlicht. Die Energie der oberen angeregten Molekülzustände ist bekannt und beträgt etwa 54200 cm^{-1}, 52580 cm^{-1} u. 51720 cm^{-1}. Die zu den Kontinua Anlaß gebenden Übergänge erfolgen von hier in den Abstoßungsast der Potentialkurve eines wahrscheinlich an der Grenze in zwei $^2P_{3/2}$-Jodatome dissoziierenden Molekülterms. Nach dem Franck-Condonschen Prinzip tritt dabei im Spektrum *die* Frequenz mit größter Wahrscheinlichkeit auf, die einem Übergang in *den* Teil der Potentialkurve entspricht, der senkrecht unterhalb der besetzten Niveaus in den angeregten Zuständen liegt. Da die Kernabstände in den angeführten oberen Zuständen etwa gleich sind, die Dissoziationsenergien der Molekülzustände von gleicher Größenordnung sind, ist für alle drei Übergangsmöglichkeiten der Teil der nach der Emission des Fluoreszenzlichts erreichten Potentialkurve der gleiche und liegt energetisch bei etwa 29320 cm^{-1}. Das bei 4300 Å (23249 cm^{-1}) beobachtete Kontinuum ist als Übergang $(^2\Pi_{3/2}\sigma^\times)\,\Pi_{1,2g}$ nach hier zu denken: (52580 — 29320) cm^{-1} = 23260 cm^{-1}. Das bei 4020 Å (24869 cm^{-1}) auftretende Maximum entspricht dem Übergang aus dem

Zustand $^3\Pi_{0g}$ (54200 — 29320) cm^{-1} = 24880 cm^{-1}. Das bei 4800 Å (20828 cm^{-1}) einsetzende Kontinuum ist als Übergang aus dem $^3\Pi_{1g}$-Zustand in den gleichen Abstoßungsast des tiefer gelegenen Molekülterms zu interpretieren: (51720 — 29320) cm^{-1} = 22400 cm^{-1}. Da der Zustand $^3\Pi_{1g}$ offenbar bevorzugt ist und auch außer dem tiefsten auch noch andere Schwingungsniveaus besetzt sind, liegt die langwellige Grenze über 4463 Å (22400 cm^{-1}) hinaus bei 4800 Å (20828 cm^{-1}). Die so gedeuteten Kontinua reichen bis weit ins Ultraviolett, ohne daß an einer Stelle eine Bandenstruktur erkennbar würde. Es ist deshalb anzunehmen, daß der gemeinsame erreichte untere Molekülzustand eine Abstoßungskurve darstellt.

Das kurzwellige Kontinuum bei 3460 Å (28900 cm^{-1}) ist schmal und ziemlich symmetrisch. Es ist deshalb zu deuten als Übergang aus einem angeregten Zustand — wahrscheinlich $^3\Pi_{1g}$ — in eine tiefer gelegene, ziemlich flach verlaufende Potentialkurve, möglicherweise die gleiche, die für das Auftreten der oben gedeuteten diffusen Bandenserie von 3169 bis 4007 Å verantwortlich zu machen ist.

Ein Vergleich der Halogene untereinander, die Deutung der Emissionsspektren und die Vervollständigung der Termschemata der übrigen Halogenmoleküle bleiben einer weiteren Arbeit vorbehalten.

Dem Kurator der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Herrn Pg. A. Wisser, danke ich dafür, daß er mir die Möglichkeit gab, die Untersuchung abzuschließen.

Frankfurt a. M., September 1935.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik, Heidelberg.)

Messung geringer Lichtintensitäten mit Hilfe von Zählrohren. II.

Von **Karl Heinz Kreuchen** in Heidelberg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1935.)

Mit der bereits beschriebenen Anordnung[1]) wurden die Kurven der lichtelektrischen Ausbeute an Zink-, Cadmium- und Kupferzählrohren im Spektralgebiet 400 mμ bis 185 mμ für massive und bedampfte Zählkathoden gemessen.

1. Einleitung.

Die bisherigen Messungen der lichtelektrischen Ausbeute bei Lichtzählern sind nur bis zur Wellenlänge 248 mμ ausgeführt, weil bis zu dieser Eichlinie die Hg-Lampe als Lichtquelle ein bequemes Hilfsmittel darstellt. Unterhalb 248 mμ ist man auf Funkenlinien angewiesen. Funkenstrecken haben für Lichtzählereichungen jedoch zwei Nachteile. Einerseits bietet es Schwierigkeiten, Funkenlinien über lange Zeiten mit konstanter und zur absoluten Energiemessung ausreichender Intensität brennen zu lassen, andererseits führen energiereiche Funken leicht zu induktiven Störungen in den Zählrohr-Registrierverstärkern.

Durch die Verwendung des Zähltopfes und der Funkenstrecke mit rotierenden Elektroden konnten diese Schwierigkeiten überwunden werden. Die Intensität des Funkens wurde derart gesteigert, daß sich die absolute Energie der Al-Linie 185 mμ nach doppelter spektraler Zerlegung am Ausgangsspalt des benutzten Monochromators mit der linearen Mollschen Thermosäule noch bequem und sicher messen ließ. Der Abstand der beiden Scheibenelektroden der Funkenstrecke wurde täglich mit einer Lehre geprüft. Kontrollmessungen über sechs Stunden erwiesen, daß während dieser Zeitspanne eine merkliche Änderung der Energie der einzelnen Spektrallinien nicht eintrat. Die Scheibenelektroden aus Cadmium haben heute nach etwa 800 Stunden Brenndauer bei 110 mm Durchmesser nur eine Abnutzung von 5 mm auf 105 mm erfahren. Die Abnutzung der Aluminiumelektroden beträgt in derselben Zeit etwa 2 mm.

---

[1]) K. H. Kreuchen, ZS. f. Phys. **94**, 549–566, 1935.

Die elektrischen Einwirkungen der Funkenstrecke auf die eigentliche Zählapparatur wurden beseitigt, einmal durch sorgfältigen statischen Einbau des Funkentransformators mit den dazugehörigen Kondensatoren, andererseits war der Zählrohr-Registrierverstärker zwei Zimmer entfernt in einem

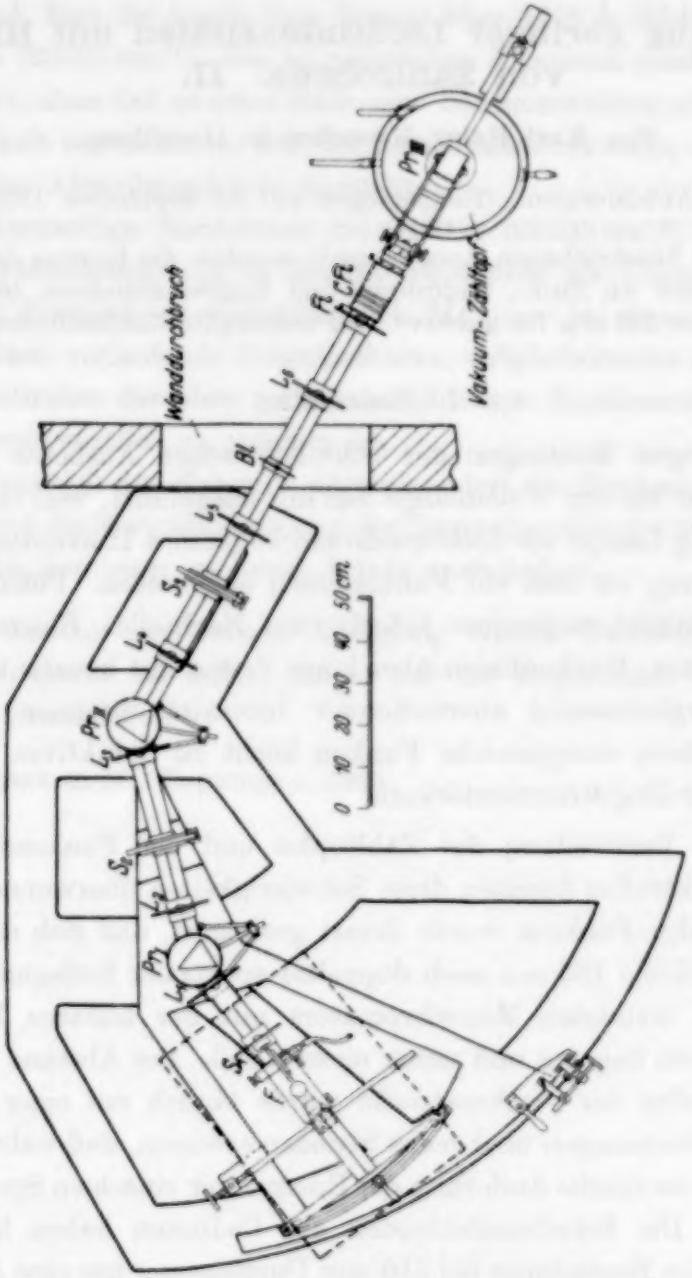


Fig. 1. Eichmonochromator mit feststehender Ausgangslichtachse.
Prisma I und Lichtquelle sind um Prisma II bzw. Prisma I schwenkbar.
F = Funkenstrecke. $Pr_I \div Pr_{III}$ = Prismen. $S_1 \div S_3$ = Spalte. $L_1 \div L_6$ = Quarzlinsen.
Fi = Quarzfilter. CFi = Cellophanfilter. Bl = Blende.

mit Kupfer- und Eisenblech statisch geschützten Kasten aufgestellt. Die Einwirkungen auf das Zählrohr selbst wurden von dem umgebenden kupfernen Zähltopf restlos aufgenommen. Die Abschirmungen des Funken-

streckensystems und diejenigen des Zählrohrsystems lagen außerdem an getrennten Erdverbindungen.

2. *Die optische Anordnung.*

Für die Durchführung der Messungen wurde ein Spezialmonochromator mit doppelter spektraler Zerlegung gebaut. Er wurde nach dem Prinzip der Doppelmonochromatoren nach Prof. Pohl gearbeitet, jedoch wegen des feststehenden Zähltopfes mit nicht schwenkbarer Ausgangslichtachse. Die beiden anderen Lichtachsen mit dem ersten Prisma sind daher auf einer großen Fundamentplatte schwenkbar angeordnet (Fig. 1). Die Linien sind mit Hilfe von Triebspindeln sicher und reproduzierbar einzustellen. Über dem Einstrahlfenster des Zähltopfes befindet sich ein 90° Umkehrprisma, welches einerseits die Bestrahlung des Zählrohres, andererseits nach oben die Einschaltung einer Kontrollphotozelle gestattet. Für die Fernhaltung der Streuquanten und die Schwächung des Eichlichtes wurden die bei den früheren Messungen verwendeten Farbglas- und Cellophanfilter, wie auch die Quarzplattenanordnungen wieder benutzt. Dabei mußten die Schwächungsaggregate für die neue Anordnung erneut geeicht werden. Den „Ausblendungsfaktor" (das Verhältnis der absoluten Energie der Spektrallinie im Monochromator-Ausgangsspalt zu der Energie, welche durch das Zählrohrfenster ausgeblendet wird) für die neue Anordnung zeigt Fig. 2.

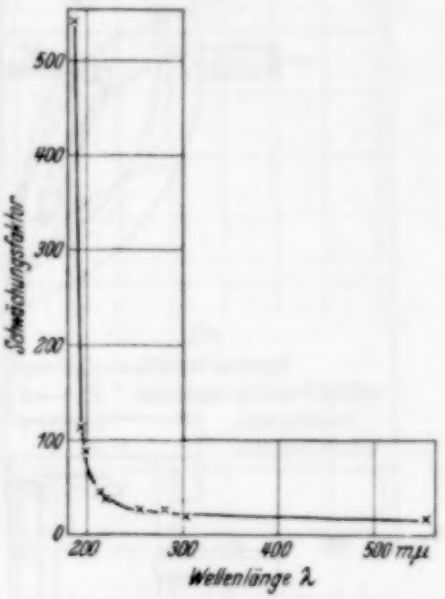


Fig. 2. Spektrale Abhängigkeit des „Ausblendungsfaktors".

3. *Die Zählrohre.*

Als Zähldraht wurde Platindraht von 0,5 mm Durchmesser benutzt. Der Zähldraht befindet sich schwenkbar an einer Schliffdurchführung im Zähltopf und ist nur einseitig befestigt. Das freie Ende trägt eine angeschmolzene kleine Platinkugel (s. Fig. 3). Der Zähldraht wird im Hochvakuum ausgeglüht und in reiner Wasserstoffatmosphäre durch elektrische Entladung gereinigt. Die benutzten Zählkathoden aus Zink, Cadmium und Kupfer sind dieselben, die bei den vorhergehenden Versuchen ver-

wendet wurden[1]). Es wurde sowohl mit den durch Wasserstoff aktivierten Vollkathoden wie mit bedampften Zink- und Cadmiumkathoden gemessen. Als Füllgas wurde in allen Fällen Wasserstoff benutzt. Der Zähldruck

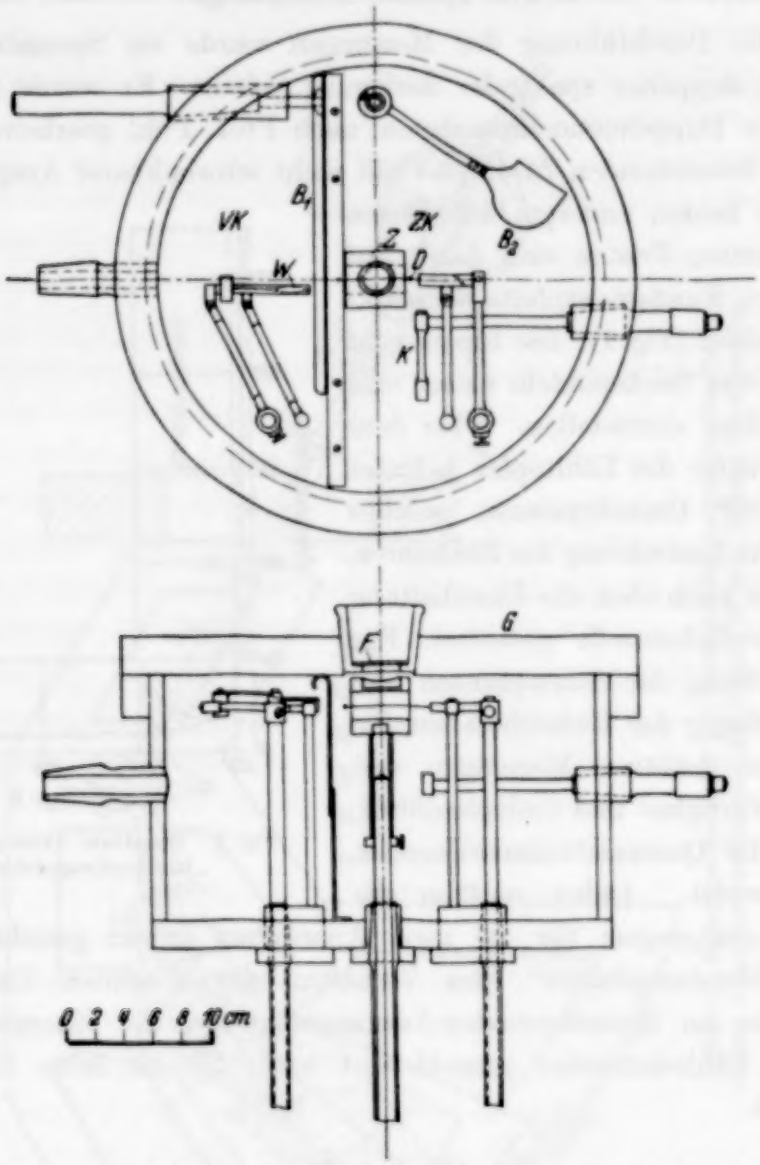


Fig. 3. Vakuumzähltopf. Zähldraht und Verdampfungsschiffchen schwenkbar. VK = Vorheizkammer. ZK = Zählkammer. B_1 = Kammerabschluß. B_2 = Fensterblende. D = Zähldraht. F = Quarzfenster. G = Glasplanschliff-Platte. K = Zähldraht-Ausglühkontakt. W = Verdampfungsschiffchen Z = Zählrohr.

betrug 50 mm Hg. Die Vorbehandlung der Rohre, ihre Aktivierung mit Wasserstoff und die Einfüllung des Zählgases wurde wie in den früheren Messungen vorgenommen[2]). Als sehr zweckmäßig erwies sich der drehbare

[1]) l. c., S. 552. — [2]) l. c., S. 550 bis 551.

Kontaktarm zum Ausglühen des Zähldrahtes. Er erübrigte ein häufiges zeitraubendes Öffnen des ganzen Zähltopfes. In wenigen Minuten kann mit seiner Hilfe ein durch Aufdampfen fremden Metalles oder durch andere Ursachen unbrauchbar gewordener Zähldraht wieder zum einwandfreien Zählen gebracht werden. Sämtliche geeichten Rohre hatten eine Dunkelausschlagszahl, die mit dem ihrem Zählvolumen entsprechenden Nullwert aus Höhenstrahlung bzw. radioaktiver Umgebungsstrahlung übereinstimmte.

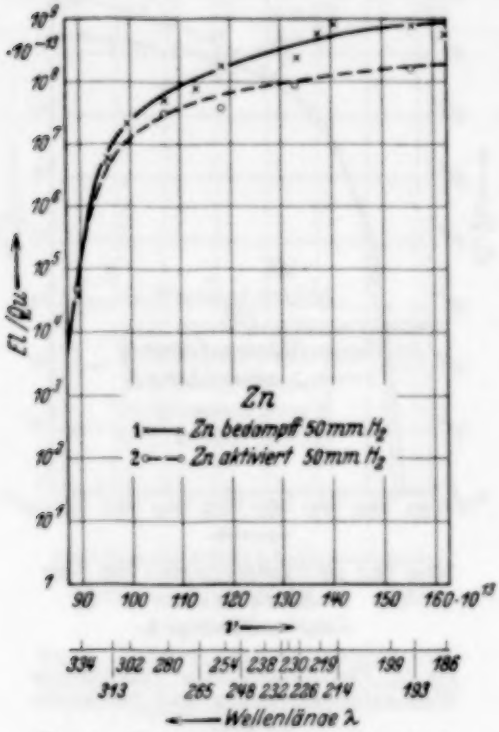


Fig. 4. Zinkzählrohr. Lichtelektrische Ausbeute
Ordinate: Zählelektronen/Quant · 10^{-13}.

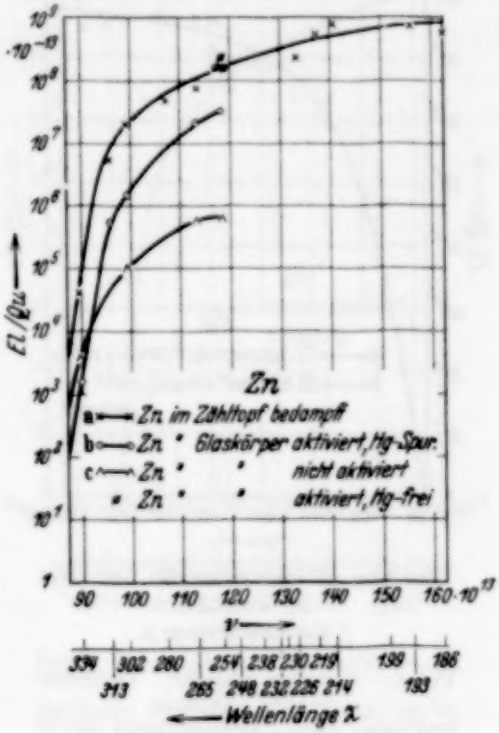


Fig. 5. Zinkzählrohr. Vergleichskurven für die lichtelektrische Ausbeute in Glaskörperrohren und Zähltopfrohren.

Über diesem Nullwert liegende Dunkelausschlagszahlen konnten in allen Fällen durch Ausheizen des Zähldrahtes oder durch Neubedampfen der Kathode auf Oberflächenfehler zurückgeführt werden.

4. Die Eichkurven für Zink, Cadmium und Kupfer.

Bis herab zur Linie 185 mμ wurden sämtliche Meßpunkte unter peinlichster Fernhaltung von Streuquanten gemessen durch Einschaltung der entsprechenden Cellophan- oder Farbglaslichtfilter.

1. Zinkzählrohr. Fig. 4, Kurve 1 stellt die lichtelektrische Ausbeute für ein Rohr dar, welches auf Zink-Massiv-Kathode mit Zn bedampft war. Das Rohr wurde mit aktiviertem Wasserstoff behandelt und enthielt als

Füllgas 50 mm Wasserstoff. Fig. 4, Kurve 2 zeigt den Empfindlichkeitsverlauf für die mit aktiviertem Wasserstoff behandelte Zink-Massivkathode bei 50 mm Wasserstoff.

Fig. 5 gibt ein Bild von der Empfindlichkeitssteigerung der Zink-Zählkathoden mit der Verbesserung der Arbeitsmethode. Kurve *c* gilt

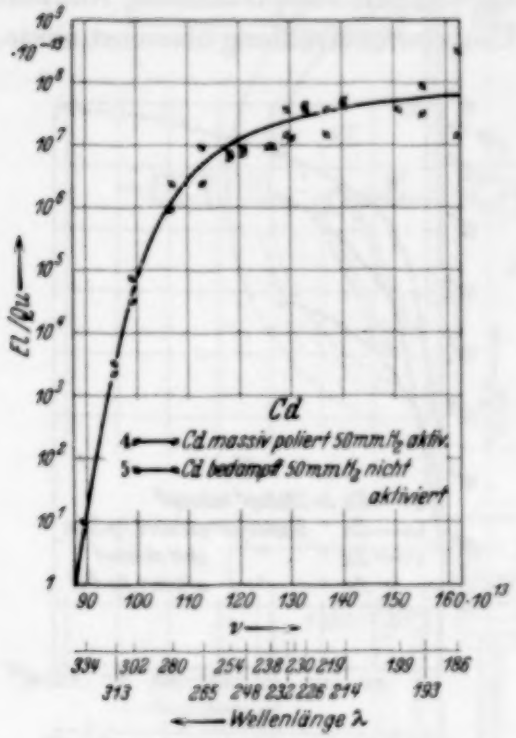


Fig. 6. Cadmiumzählrohr. Lichtelektrische Ausbeute.
Ordinate: Zählelektronen/Quant · 10^{-13}.

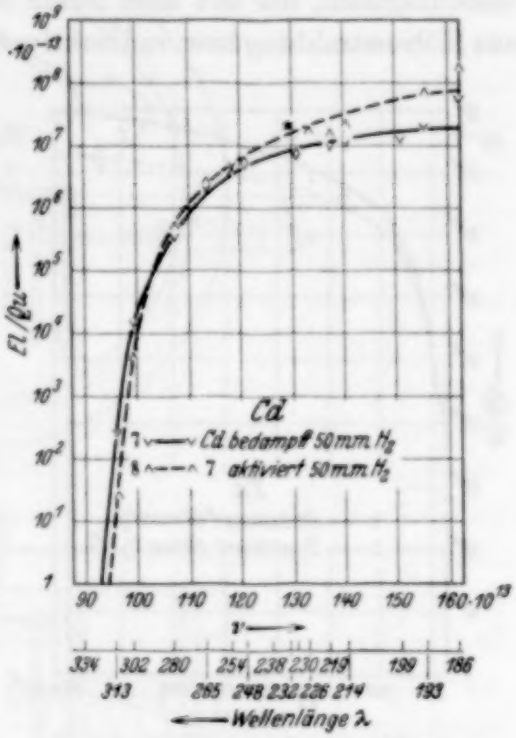


Fig. 7. Cadmiumzählrohr. Einfluß der Wasserstoffaktivierung auf bedampfte Kathode.

für die mechanisch gereinigten und polierten, jedoch nicht mit aktiviertem Wasserstoff behandelten Kathoden im Glasschutzkörper. Kurve *b* veranschaulicht die Empfindlichkeitssteigerung dieser Glaskörperrohre durch die Wasserstoffaktivierung. Dabei gelten die durchstrichenen Kreispunkte bei $\lambda = 254\,\mathrm{m}\mu$ für wasserstoffaktivierte Glaskörperrohre, bei denen besondere Sorgfalt auf Abwesenheit von Hg-Dampf gelegt wurde[1]). Diese Punkte sind in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten, die an den Hg-Dampf-freien bedampften Kathoden im Zähltopf gemessen wurden (Kurve *a*).

11. Cadmium-Zählrohr. Fig. 6 gibt einen Vergleich einer mit Wasserstoff aktivierten Massivkathode und einer nicht mit Wasserstoff aktivierten

[1]) l. c., siehe Fig. 9, Kurvenpunkte 13, 15, 16 und 17.

bedampften Cadmium-Kathode. Beide sind bei 50 mm Wasserstoff gemessen.

Fig. 7 zeigt, daß die Wasserstoffaktivierung einer bedampften Cadmiumkathode keine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung gegenüber einer nichtaktivierten bedampften erbringt.

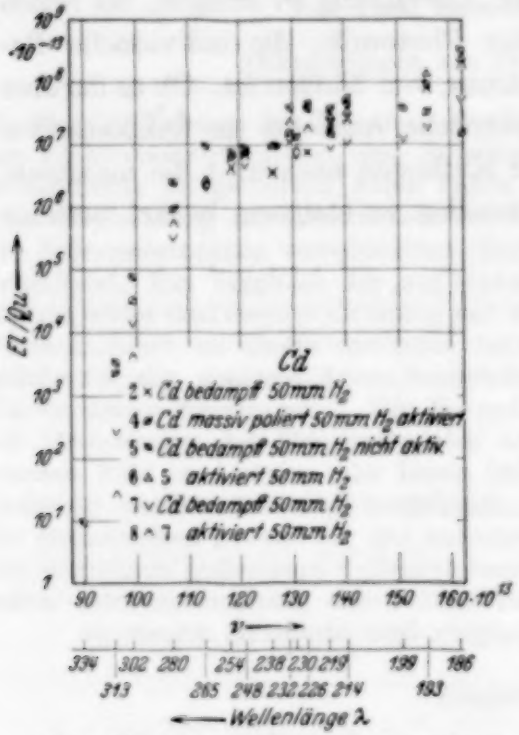


Fig. 8. Cadmiumzählrohr. Reproduzierbarkeit der Ausbeute an verschieden behandelten Kathoden.

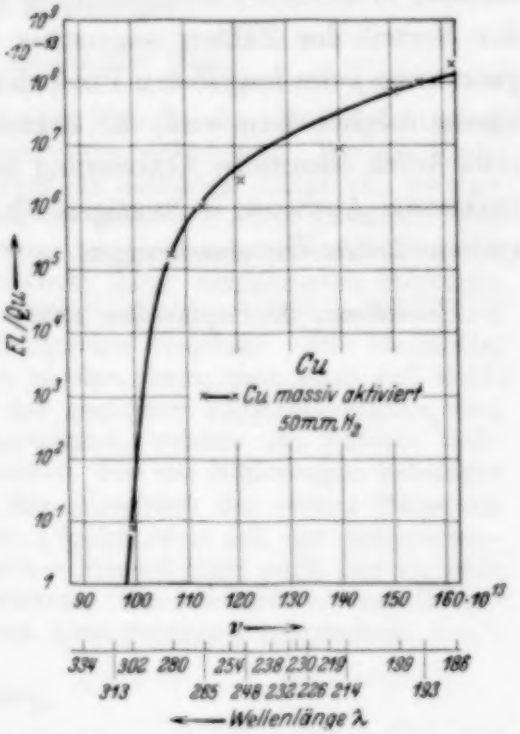


Fig. 9. Kupferzählrohr. Lichtelektrische Ausbeute.
Ordinate: Zählelektronen/Quant · 10^{-13}.

Fig. 8 veranschaulicht, wie selbst bei verschiedenartiger Oberflächenbehandlung der Zählkathode die Ausbeute innerhalb einer Zehnerpotenz reproduzierbar ist.

III. Kupfer-Zählrohr. In Fig. 9 ist die gemessene lichtelektrische Ausbeute an einer mit aktiviertem Wasserstoff behandelten massiven Kupferkathode bei 50 mm Wasserstoff dargestellt.

Zusammenfassung.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen an den Lichtzählern haben ergeben, daß für reine Kathoden die lichtelektrische Ausbeute derjenigen der Photozellen gleicher Metalle gleich ist. Die Gegenwart von Hg-Dampfspuren setzt die Ausbeute merklich herab. Bei Cadmium- und Zinkzählern konnte gezeigt werden, daß sich mit aktiviertem Wasserstoff behandelte

Massivkathoden in ihrer Empfindlichkeit nicht von aufgedampften Kathoden unterscheiden, während die aufgedampften Kathoden durch Wasserstoffbehandlung in ihrer Empfindlichkeit nicht mehr gesteigert werden können. Es sind damit Wege gezeigt, den Lichtzähler mit reproduzierbarer Empfindlichkeit, nämlich der maximalen Quantenausbeute der Photozellen gleicher Metalle, in solchen Untersuchungen zur Anwendung zu bringen, bei denen der Vorteil des Zählers gegenüber der Photozelle, die individuelle Registrierung jedes losgelösten Photoelektrons, von Nutzen ist. Ob es darüber hinaus möglich sein wird, die lichtelektrische Ausbeute an Zählkathoden etwa durch chemische Aktivierung der Kathoden noch über die maximale praktische Ausbeute in heutigen Photozellen zu steigern, bedarf weiterer systematischer Untersuchungen.

Heidelberg, 20. September 1935.

Eine statistische Störungstheorie.

I. Störungsrechnung in der Thomas-Fermischen Theorie ohne Austausch.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

(Eingegangen am 26. September 1935.)

Es wird im Rahmen der Thomas-Fermischen Theorie ohne Berücksichtigung des Elektronenaustausches eine Störungsrechnung entwickelt. Für die Elektronendichte im gestörten Atom ergibt sich ein einfacher Ausdruck, welcher eine Abschätzung der Elektronenverteilung im gestörten Atom gestattet. Für die Störungsenergien verschiedener Ordnung werden auch einfache Formeln hergeleitet. Ein Vergleich der auf statistischem Wege hergeleiteten Störungsenergie erster und zweiter Ordnung mit den entsprechenden wellenmechanischen Formeln führt zu einem durchaus befriedigenden Ergebnis. Die Resultate, welche für das neutrale Atom hergeleitet werden, kann man auch auf statistische Ionen übertragen. Die Formel der gestörten Elektronendichte wird zur Berechnung des Dipolmomentes angewendet, welches ein äußeres elektrisches Feld in Atomen oder Ionen induziert. Für die Näherungen beliebiger Ordnung werden Formeln hergeleitet. Ein Vergleich der ersten Näherung der statistischen Formel für das induzierte Dipolmoment mit der entsprechenden statistisch gedeuteten wellenmechanischen Formel führt auch hier zu einer guten Übereinstimmung der beiden Resultate. Zum Schluß werden die gewonnenen Resultate und möglichen Erweiterungen besprochen.

Einleitung.

Die Thomas-Fermische Methode ist eine der brauchbarsten und einfachsten Näherungsmethoden zur Bestimmung der Elektronenverteilung in elektronenreichen Atomen und Ionen[1]). Das Thomas-Fermische Modell wurde in vielen Fällen mit Erfolg angewendet. In einer Reihe von Arbeiten konnten mit Hilfe dieses statistischen Modells mehrere Konstanten der Atome, Moleküle und Kristalle bestimmt werden. In allen diesen Arbeiten wurde den Betrachtungen die ungestörte Elektronenverteilung der Atome bzw. Ionen zugrunde gelegt. Zur Berechnung der Störungsenergie gebrauchte man die in entsprechender Weise statistisch gedeuteten Formeln der Wellenmechanik. Das Ziel dieser Arbeit ist, eine Störungstheorie im Rahmen der Thomas-Fermischen Theorie, also ohne Zuhilfenahme der Wellenmechanik zu entwickeln. Den Elektronenaustausch schließen wir aus unseren Betrachtungen aus.

---

[1]) L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 713, 1927; E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928; W. Lenz, ebenda **77**, 713, 1932; H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932.

Zunächst leiten wir für die Elektronendichte im gestörten Atom eine Formel her, mit derer Hilfe wir dann die Störungsenergie bestimmen. Wenn man die auf statistischem Wege hergeleiteten Resultate für die Störungsenergie erster und zweiter Ordnung mit den entsprechenden statistisch gedeuteten wellenmechanischen Formeln vergleicht, erhält man das befriedigende Ergebnis, daß die ersteren mit den letzteren übereinstimmen. Für die Störungsenergie erster Ordnung ist dies natürlich trivial, da es sich um einen linearen Effekt handelt. Bei der Störungsenergie zweiter Ordnung sind jedoch die Verhältnisse nicht mehr derart einfach, und es dürfte von Interesse sein, daß die beiden Resultate auch hier weitgehend übereinstimmen. Die hier entwickelte Störungsrechnung gibt auch für die Störungsenergien höherer Ordnung einfache Formeln. Als Anwendung der gefundenen Resultate berechnen wir das von einem äußeren elektrischen Feld in Atomen oder Ionen induzierte elektrische Dipolmoment. Ein Vergleich der ersten Näherung der statistischen Formel für das Dipolmoment mit der entsprechenden wellenmechanischen Formel führt auch hier zu einem gänzlich befriedigenden Resultat.

Allerdings werden wir uns bei dem Herleiten unserer Störungsrechnung durch einige plausible, vereinfachende Annahmen leiten lassen, deren Notwendigkeit jedoch im Wesen des statistischen Modells, insbesondere in der bis ins Unendliche reichenden Elektronendichte liegt.

Wir befassen uns zunächst in den folgenden nur mit dem neutralen Thomas-Fermischen Atom, wir werden jedoch unsere Resultate auch auf die von Lenz und Jensen gegebenen statistischen Ionen (l. c.) übertragen können. Alle unsere Ausführungen beziehen sich nur auf solche Atome und Ionen, welche eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung besitzen.

§ 1. Die Elektronendichte im gestörten Atom.

Wir gehen vom statistischen Ausdruck der Energie aus. Die Dichte der potentiellen und kinetischen Energie eines ungestörten Thomas-Fermischen Atoms erhält man bekannterweise folgendermaßen:

$$P_0 = -(\chi + \tfrac{1}{2}\varphi_0)\,\varrho_0\varepsilon, \qquad K_0 = \varkappa\varrho_0^{5/3}. \tag{1}$$

Für die Dichte der Gesamtenergie W_0 hat man also

$$W_0 = P_0 + K_0.$$

χ bedeutet das Potential des Kerns, ϱ_0 die Elektronendichte der ungestörten Elektronenwolke und φ_0 das Potential der letzteren. ε bezeichnet die positive Elementarladung. $\varkappa$ ist folgende Konstante: $\varkappa = \frac{6}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\pi^2\varepsilon^2 a_H$,

wo a_H den ersten H-Radius bedeutet. Das negative Vorzeichen bei P_0 stammt daher, daß mit unseren Bezeichnungen die Ladungsdichte der negativen Elektronenwolke $-\varrho_0 \varepsilon$ beträgt. Für die Gesamtenergie des ungestörten Thomas-Fermischen Atoms ergibt sich also

$$E_0 = \int W_0 \, d\tau = \int \{ -(\chi + \tfrac{1}{2}\varphi_0)\varrho_0 \varepsilon + \varkappa \varrho_0^{5/3} \} \, d\tau, \tag{2}$$

$d\tau$ ist das Volumenelement.

Für ϱ_0 besteht die Nebenbedingung

$$\int \varrho_0 \, d\tau = N, \tag{3}$$

wo N die Anzahl der Elektronen bedeutet.

Aus der Variation von (2) hinsichtlich ϱ_0 erhält man bei festgehaltenen äußeren Bedingungen die Thomas-Fermische Gleichung

$$\varrho_0 = \gamma V_0^{3/2}, \tag{4}$$

$$V_0 = \chi + \varphi_0, \quad \gamma = \left(\frac{3}{5}\frac{\varepsilon}{\varkappa}\right)^{3/2}. \tag{5}$$

Alles dies gilt für das ungestörte Atom.

Wir nehmen nun an, daß das Atom unter der Wirkung eines äußeren Potentials v steht, von dem wir voraussetzen, daß es im Verhältnis zu V_0 klein ist. Dies ist genauer so zu verstehen, daß wir nur in den wichtigen, also vom Kern nicht zu weit entfernten Gebieten die Kleinheit von v gegenüber V_0 fordern. In den weit außen liegenden Gebieten des Atoms, also in Gebieten sehr geringer Elektronendichte braucht diese Forderung nicht mehr erfüllt zu sein. Unter der Wirkung des Störungspotentials v wird sich die Elektronendichte, das Potential der Elektronenwolke und die Energie des Atoms ändern, was wir durch Weglassen des Index 0 andeuten. Man erhält somit für die Energie des gestörten Atoms

$$E = \int \{ -(\chi + {}^1/_2 \varphi + v)\varrho \varepsilon + \varkappa \varrho^{5/3} \} \, d\tau, \tag{6}$$

wo also ϱ und φ die Elektronendichte bzw. das Potential der Elektronenwolke im gestörten Atom bezeichnen. Zur Begründung dieses Energieausdruckes wird man sich desselben Gedankengangs bedienen, welchen Lenz bei der Herleitung von (2) gebraucht hat (l. c.) und in welchem die Rechtfertigung von (6) implizite schon enthalten ist. Man hat nur vorauszusetzen, daß sich v mit der Entfernung nicht allzu schnell ändert. Wir müssen uns auch dessen bewußt sein, daß in unmittelbarer Kernnähe, wo sich das Potential sehr schnell ändert, und in den äußeren Gebieten des Atoms, wo die Elektronendichte sehr gering ist, der Energieausdruck nicht mehr

zutrifft, da dort die Bedingungen, welche der Herleitung von E zugrunde liegen (ein sich nicht zu schnell änderndes Potentialfeld und große Elektronendichte), nicht mehr erfüllt sind.

Unsere Aufgabe ist, ϱ so zu bestimmen, daß E zu einem Minimum wird, daß also die erste Variation von (6) hinsichtlich ϱ verschwindet. Für ϱ besteht auch jetzt die Nebenbedingung

$$\int \varrho \, d\tau = N. \tag{7}$$

Diese Nebenbedingung ziehen wir bei der Variation der Energie dadurch in Betracht, daß wir die Variation von (7) mit einem Lagrangeschen Multiplikator μ zur Variation von E hinzufügen. Es wird also

$$\delta(E + \mu N \varepsilon) = \int \{-(\chi + \varphi + v - \mu)\varepsilon + \tfrac{5}{3} \varkappa \varrho^{2/3}\} \delta\varrho \cdot d\tau = 0, \tag{8}$$

woraus man folgende Gleichung erhält

$$\varrho = \gamma (V + v - \mu)^{3/2}, \tag{9}$$

wo $V = \chi + \varphi$ ist und γ die zweite Gleichung (5) definiert. μ hat man aus der Bedingung (7) zu bestimmen.

Die durch die gestörte Dichte bedingte Änderung von V_0 vernachlässigen wir neben v und setzen in (9) statt V näherungsweise V_0. Diese Vernachlässigung ist gewiß gerechtfertigt, da die infolge der Dichteänderung auftretende Änderung von V_0 eine kleine Größe von höherer Ordnung als v ist. Man erhält also

$$\varrho = \gamma (V_0 + v - \mu)^{3/2}. \tag{10}$$

Die genaue Elektronenverteilung im gestörten Atom hätte man aus Gleichung (9) zu bestimmen. Das Lösen dieser Gleichung würde jedoch einerseits zu unüberwindlichen mathematischen Schwierigkeiten, andererseits aber über den Bereich einer Störungsrechnung hinaus führen, da man in einer Störungstheorie die Elektronenverteilung und die Energie im gestörten Atom mit Hilfe der Daten des ungestörten Atoms und des Störungspotentials bestimmen will.

Auf Gleichung (10) und die Folgerungen, welche man aus dieser für ϱ ziehen kann, kommen wir weiter unten, nachdem wir μ bestimmt haben, zu sprechen, und nehmen an, daß die Elektronendichte auch im gestörten Atom ins Unendliche ausläuft, was, wie wir sehen werden, in genügender Näherung gerechtfertigt ist. Zunächst leiten wir aus (10) einen brauchbaren Ausdruck für ϱ her und befassen uns dann mit der Bestimmung von μ.

Wir machen davon Gebrauch, daß v im Verhältnis zu V_0 klein ist, und wie ein Vergleich von (10) mit (4) zeigt, können wir von μ ebenfalls annehmen, daß es von der Größenordnung der Störung, also gegenüber V_0 klein ist. Unter diesen Voraussetzungen kann man die rechte Seite von (10) nach $v - \mu$ in eine Reihe entwickeln. Es wird

$$\varrho = \gamma V_0^{3/2} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{(v-\mu)^n}{V_0^n} \tag{11}$$

und mit Hilfe von (4)

$$\varrho = \varrho_0 \sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{(v-\mu)^n}{V_0^n}. \tag{12}$$

Hier tritt nun eine Schwierigkeit auf. Im Ausdruck von ϱ steht nämlich im 2-ten, 3-ten, ..., n-ten, ... Glied im Nenner V_0, V_0^2, ..., V_0^{n-1}, ... Da die Elektronendichte im statistischen Atom bis ins Unendliche ausläuft, ist die Folge davon, daß in großer Entfernung vom Kern V_0 sehr klein wird, also die höheren Glieder in ϱ in den weit außen liegenden Gebieten des Atoms sehr große Beiträge liefern, was die Konvergenz unseres Verfahrens in Frage stellt. Dieselbe Schwierigkeit tritt auch bei den später herzuleitenden Störungsenergien zweiter und höherer Ordnung auf. Im wellenmechanischen Ausdruck für die Störungsenergie zweiter Ordnung stehen im Nenner die Eigenwertdifferenzen, während hier, wie wir sehen werden, zufolge des statistischen Charakters unserer Ausführungen im Nenner das kontinuierliche Potential V_0 eingeht. Da, wie vorhin bemerkt, die Unstimmigkeiten von den sehr weit außen liegenden Gebieten des Atoms verursacht werden, welche ganz bedeutungslos sind, lassen wir uns von einem Gedanken leiten, welcher auch bei der Anwendung der Formel der wellenmechanischen Störungsenergie zweiter Ordnung Gebrauch findet: wir ersetzen in (12) V_0 im Nenner durchweg durch einen geeigneten Mittelwert $\overline{V}_0$, welchen wir einstweilen auf folgende Weise definieren. Wenn $V^{(n)}$ das Potential des n-ten Elektronenzustandes und N_n die Besetzungszahl dieses Zustandes ist, so sei

$$\frac{1}{\overline{V}_0} = \frac{1}{N} \sum_n \frac{N_n}{V^{(n)}}. \tag{13}$$

N bedeutet die Zahl der Elektronen des Atoms, die Summation ist auf alle besetzten Elektronenzustände auszudehnen[1]).

[1]) Korrekterweise müßte man, wie man aus der Definition sieht, diesen Mittelwert mit $\frac{1}{V_0}$ bezeichnen. Der Kürze halber behalten wir jedoch die obige einfachere Bezeichnung.

Wenn man diesen Ausdruck auf das statistische Atom umdeutet, erhält man

$$\frac{1}{\overline{V}_0} = \frac{1}{N}\int \frac{\varrho_0}{V_0}\,\mathrm{d}\tau. \tag{14}$$

Dieses Integral konvergiert jedoch nicht und gibt einen unendlich großen Betrag. Man könnte $\overline{V}_0$ auch auf eine solche Weise definieren, für welche der entsprechende statistische Ausdruck konvergiert, wodurch man imstande wäre, $\overline{V}_0$ statistisch zu berechnen. Unter allen möglichen Definitionen entspricht aber (13) den vorliegenden Verhältnissen am besten, so daß wir, da (14) nicht konvergiert, an der nichtstatistischen Definition (13) festhalten. Wir möchten hier nochmals hervorheben, daß die Einführung des Mittelwertes $\overline{V}_0$ gerechtfertigt ist, denn in (12) treten die Konvergenzschwierigkeiten nur in den vom Kern sehr weit entfernten, also in physikalisch gänzlich unbedeutenden Gebieten auf.

Über die Größenordnung von $\overline{V}_0$ können wir uns leicht orientieren. Die inneren Elektronenschalen eines Atoms, bei welchen die Potentiale der Elektronenzustände wegen der großen Kernnähe äußerst groß sind, tragen zur Summe (13) praktisch nichts bei, so daß $\overline{V}_0$ fast ausschließlich von den Potentialen der Elektronenzustände der äußeren Schalen abhängt und, wie man leicht einsieht, von der Größenordnung eines Mittelwertes der Potentiale dieser äußeren Elektronenzustände ist. Die direkte Auswertung der Summe (13) werden wir jedoch umgehen und $\overline{V}_0$ weiter unten auf eine andere Weise bestimmen, welche schnell zum Ziele führt und in den meisten Fällen angewendet werden kann.

Wenn wir also statt V_0 den durch (13) definierten Mittelwert $\overline{V}_0$ einführen, so wird[1])

$$\varrho = \varrho_0 \sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{(v-\mu)^n}{(\overline{V}_0)^n}. \tag{15}$$

In diesem Ausdruck müssen wir noch den Multiplikator μ aus der Forderung (7) bestimmen, welche besagt, daß

$$\int \varrho\,\mathrm{d}\tau = \int \left\{\varrho_0 \sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{(v-\mu)^n}{(\overline{V}_0)^n}\right\} \mathrm{d}\tau = N$$

[1]) Wir setzen im Nenner statt V^n die n-te Potenz von $\overline{V}_0$, also $(\overline{V}_0)^n$. Genau genommen müßte man für jede Potenz von V eigenst einen Mittelwert definieren. Da dies aber nur eine kleine Korrektion bedeuten würde, und die Dichteänderung erster Ordnung und die Störungsenergie erster und zweiter Ordnung überhaupt nicht beeinflußt, gebrauchen wir die obige Näherung.

ist. Da das erste Glied der Summe ϱ_0 beträgt und ϱ_0 eine Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung ist, also der Bedingung (3) genügt, so folgt für μ folgende Bedingungsgleichung

$$\int \left\{ \varrho_0 \sum_{n=1}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{(v-\mu)^n}{(\overline{V}_0)^n} \right\} \mathrm{d}\tau = 0. \tag{16}$$

Wir bestimmen hieraus μ in erster Näherung, indem wir nur das erste Glied der Summe behalten, wodurch sich (16) auf folgende Weise vereinfacht:

$$\int \frac{3}{2} \frac{v-\mu}{\overline{V}_0} \varrho_0 \mathrm{d}\tau = 0.$$

Da $\overline{V}_0$ eine Konstante ist, folgt hieraus

$$\mu = \frac{1}{N} \int v \varrho_0 \mathrm{d}\tau. \tag{17}$$

μ ist also dem Mittelwert des Störungspotentials gleich, also von der Größenordnung der Störung. Dieses Resultat rechtfertigt unsere Reihenentwicklung (11), in welcher wir von μ eben dies voraussetzten.

Den durch (17) gegebenen Näherungswert von μ werden wir auch in den folgenden benutzen und setzen ihn zunächst in Gleichung (10) ein. μ wird sowohl positive wie negative Werte annehmen, je nach der Gestalt von v. Diese beiden Fälle ziehen wir genauer in Betracht. Von v setzen wir voraus, daß es im Unendlichen verschwindet.

a) Positives μ. In diesem Falle wird in allen Gebieten, in welchen $v - \mu$ negativ und von größerem Betrag als V_0 ist, ϱ imaginär. Einem imaginären ϱ kommt jedoch keine physikalische Bedeutung zu, so daß man in diesen Gebieten $\varrho = 0$ setzen wird. Die Elektronendichte reicht also in diesem Falle nicht bis ins Unendliche, sondern ist auf einen endlichen Raumteil beschränkt.

b) Negatives μ. Da in diesem Falle im Ausdruck von ϱ [Gleichung (10)] die positive Konstante $-\mu$ vorkommt, würde die Elektronendichte im Unendlichen noch einen endlichen Betrag von der Größe $(-\mu)^{3/2}$ haben. Um also die Normierungsbedingung (7) zu erfüllen, muß man voraussetzen, daß die Elektronendichte nicht ins Unendliche reicht, sondern wieder auf ein endliches Gebiet beschränkt ist. Außerdem wird man annehmen, daß ϱ noch in allen jenen Gebieten 0 ist, in welchen $V_0 + v - \mu < 0$ ist. Dies ist durchaus möglich, da in großer Entfernung vom Kern V_0 sehr klein ist, in diesen Gebieten kann also v von größerem Betrag und entgegengesetztem Vorzeichen als $V_0 - \mu$ sein. Dadurch wird $V_0 + v - \mu$ negativ und ϱ imaginär, man wird also auch in diesen Gebieten $\varrho = 0$ setzen.

In beiden Fällen ist also die Elektronendichte auf einen endlichen Raumteil beschränkt. Diesen Umstand hätte man in den Gleichungen (6), (7) und bei der Bestimmung von μ berücksichtigen müssen, indem man die Integration nur auf diese Gebiete hätte ausdehnen dürfen. Wenn man aber annimmt, daß v in den wichtigen, also vom Kern nicht zu weit entfernten Gebieten gegen V_0 klein ist, so liegen alle jene Gebiete, in welchen $\varrho = 0$ ist, in großer Entfernung vom Kern. Da diese vom Kern sehr weit entfernten Gebiete jedoch, wie schon bemerkt, bedeutungslos sind, werden wir den Umstand, daß ϱ außerhalb eines endlichen Raumteiles gleich Null ist, nicht weiter berücksichtigen.

Nach diesen Ausführungen kehren wir zum Ausdruck (15) zurück. Wenn wir der folgenden halber die Bezeichnung

$$\frac{1}{N}\int v^n \varrho_0 \, d\tau = w_n \tag{18}$$

einführen, so wird

$$\mu = w_1 \tag{19}$$

und

$$\varrho = \varrho_0 \sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{(v - w_1)^n}{(\bar{V}_0)^n} = \varrho_0 \sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{1}{(\bar{V}_0)^n} \sum_{k=0}^{n} (-1)^k \binom{n}{k} v^{n-k} w_1^k. \tag{20}$$

Der Ausdruck (20) gibt die gestörte Elektronendichte. Hier hat man also nur mehr vorauszusetzen, daß $v - w_1$ gegen $\bar{V}_0$ klein ist. Für $v = 0$, also für das ungestörte Atom, wird $\varrho = \varrho_0$, wie dies auch sein muß.

Für die durch die Störung verursachte Dichteänderung ϱ_S erhält man

$$\begin{aligned} \varrho_S = \varrho - \varrho_0 &= \varrho_0 \sum_{n=1}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{(v - w_1)^n}{(\bar{V}_0)^n} \\ &= \varrho_0 \sum_{n=1}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{1}{(\bar{V}_0)^n} \sum_{k=0}^{n} (-1)^k \binom{n}{k} v^{n-k} w_1^k. \end{aligned} \tag{21}$$

Wenn wir dasjenige Glied der Dichteänderung, welches die Differenz $v - w_1$, also eine kleine Größe erster Ordnung in der n-ten Potenz enthält, naturgemäß als die Dichteänderung n-ter Ordnung benennen und kurz mit ϱ_n bezeichnen, so ist

$$\varrho_n = \varrho_0 \binom{3/2}{n} \frac{(v - w_1)^n}{(\bar{V}_0)^n} = \varrho_0 \binom{3/2}{n} \frac{1}{(\bar{V}_0)^n} \sum_{k=0}^{n} (-1)^k \binom{n}{k} v^{n-k} w_1^k \tag{22}$$

und

$$\varrho_S = \sum_{n=1}^{\infty} \varrho_n. \tag{23}$$

§ 2. *Die Störungsenergie.*

Die Gesamtenergie des gestörten Atoms ist durch (6) gegeben, während die des ungestörten Atoms durch (2) definiert ist. Für die Störungsenergie E_S erhält man also

$$E_S = E - E_0. \tag{24}$$

Unser Ziel ist hier, für die Störungsenergien verschiedener Ordnung Formeln herzuleiten. Als Störungsenergie n-ter Ordnung, $E_S^{(n)}$, wird man auch hier, ganz analog wie bei der Dichteänderung, denjenigen Teil von E_S definieren, in welchem kleine Größen erster Ordnung, also v, w_1 oder deren lineare Kompositionen in der n-ten Potenz vorkommen. Die Störungsenergie setzt sich, wie man aus (6) und (24) sieht, aus zwei Teilen zusammen. Zunächst aus dem Anteil $-\int v\varrho\varepsilon\,\mathrm{d}\tau$, welchen wir mit U_p bezeichnen. U_p gibt also den nach $-\varrho\varepsilon$ gemittelten Wert des Störungspotentials. Dies ist aber noch nicht die gesamte Störungsenergie. Denn dadurch, daß wir das Atom in ein äußeres Potentialfeld v bringen, geht die Elektronendichte ϱ_0 und das Potential der Elektronenwolke φ_0 in ϱ bzw. φ über, demzufolge im Atom selbst Energieänderungen auftreten. Diesen Anteil der Störungsenergie bezeichnen wir mit U_k. Wenn man die Näherungen n-ter Ordnung durch einen oberen Index n ausdrückt, so wird also

$$E_S = U_p + U_k, \qquad E_S^{(n)} = U_p^{(n)} + U_k^{(n)} \tag{25}$$

und

$$E_S = \sum_{n=1}^{\infty} E_S^{(n)}. \tag{26}$$

U_p und U_k kann man einfach bestimmen. Es wird

$$\begin{aligned} U_p &= -\int v\varrho\varepsilon\,\mathrm{d}\tau \\ &= -\int \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{1}{(\overline{V}_0)^n} \sum_{k=0}^{n} (-1)^k \binom{n}{k} v^{n-k+1} w_1^k \right\} \varrho_0 \varepsilon\,\mathrm{d}\tau \\ &= -\sum_{n=0}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{N\varepsilon}{(\overline{V}_0)^n} \sum_{k=0}^{n} (-1)^k \binom{n}{k} w_{n-k+1} w_1^k. \end{aligned} \tag{27}$$

Hieraus ergibt sich für $U_p^{(m)}$

$$U_p^{(m)} = -\binom{3/2}{m-1} \frac{N\varepsilon}{(\overline{V}_0)^{m-1}} \sum_{k=0}^{m-1} (-1)^k \binom{m-1}{k} w_{m-k} w_1^k. \tag{28}$$

Man erhält also für die ersten drei Näherungen

$$\left.\begin{aligned} U_p^{(1)} &= -N\varepsilon w_1, \qquad U_p^{(2)} = -\frac{3N\varepsilon}{2}\frac{w_2 - w_1^2}{\bar{V}_0}, \\ U_p^{(3)} &= -\frac{3N\varepsilon}{8}\frac{w_3 - 2w_2 w_1 + w_1^3}{(\bar{V}_0)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Die Berechnung von U_k ist auch sehr einfach. Um zu bestimmen, wie groß die durch die Änderung von ϱ_0 und φ_0 verursachte Energieänderung des Atoms ist, hat man das Integral $E - U_p$ nach ϱ_S in eine Reihe zu entwickeln. Es wird

$$\int \{-(\chi + {}^1/_2\varphi)\varrho\varepsilon + \varkappa\varrho^{5/3}\}\,\mathrm{d}\tau = E_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\int\frac{\partial^n W_0}{\partial\varrho_0^n}\varrho_S^n\,\mathrm{d}\tau,$$

woraus für U_k folgt

$$U_k = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\int\frac{\partial^n W_0}{\partial\varrho_0^n}\varrho_S^n\,\mathrm{d}\tau = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\int\left(\frac{\partial^n P_0}{\partial\varrho_0^n}\varrho_S^n + \frac{\partial^n K_0}{\partial\varrho_0^n}\varrho_S^n\right)\mathrm{d}\tau. \tag{30}$$

Da ϱ_0 eine Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung ist, also E_0 zum Minimum macht, so ist $\dfrac{\partial W_0}{\partial\varrho_0} = 0$, also verschwindet das erste Glied der Summe (30). Um das zweite Glied der Reihe zu berechnen, befassen wir uns zunächst mit dem Teilglied $\dfrac{\partial^2 P_0}{\partial\varrho_0^2}\varrho_S^2$. Aus der für elektrostatische Probleme bekannten Beziehung

$$\frac{\partial(\varphi_0\varrho_0)}{\partial\varrho_0} = 2\varphi_0 \tag{31}$$

folgt

$$\frac{\partial P_0}{\partial\varrho_0} = -V_0\varepsilon$$

und

$$\frac{\partial^2 P_0}{\partial\varrho_0^2}\varrho_S^2 = -\frac{\partial V_0}{\partial\varrho_0}\varrho_S^2\varepsilon = -\delta V_0\cdot\varrho_S\varepsilon,$$

wo δV_0 die wegen der Dichteänderung ϱ_S auftretende Änderung des Gesamtpotentials V_0 bedeutet. δV_0 können wir jedoch neben v aus denselben Gründen vernachlässigen, welcher wegen wir dies im Ausdruck (10) bei der gestörten Dichte getan haben. Aus unserer Behandlungsweise ist nicht sofort zu sehen, daß im Ausdruck der gesamten Störungsenergie δV_0 und v nebeneinander stehen, da wir die Störungsenergie in zwei Teilen be-

rechnen. In der gesamten Störungsenergie würde im Integrand das Glied $-(v+\frac{1}{2}\delta V_0)\,\varrho_S\varepsilon$ auftreten, in welchem δV_0 neben v steht. Bei unserer Behandlung tritt der erste Teil dieses Gliedes, $-v\varrho_S\varepsilon$, in U_p auf, während der zweite Teil, $-\frac{1}{2}\delta V_0\cdot\varrho_S\varepsilon$ in U_k steht. Wir vernachlässigen also $\frac{1}{2}\frac{\partial^2 P_0}{\partial\varrho_0^2}\varrho_S^3$ neben dem entsprechenden Glied in U_p. Wie man aus (31) leicht beweist, verschwinden der dritte und alle höheren Differentialquotienten von P_0 identisch, so daß wir uns mit P_0 nicht weiter zu befassen brauchen. Man erhält also

$$U_k=\sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n!}\int\frac{\partial^n K_0}{\partial\varrho_0^n}\varrho_S^n\,\mathrm{d}\tau. \tag{32}$$

Mit Hilfe der zweiten Gleichung (1) findet man

$$\frac{1}{n!}\frac{\partial K_0}{\partial\varrho_0^n}=\varkappa\binom{5/3}{n}\int\varrho_0^{5/3-n}\varrho_S^n\,\mathrm{d}\tau=\varkappa\binom{5/3}{n}\int\varrho_0^{2/3-(n-1)}\varrho_S^n\,\mathrm{d}\tau. \tag{33}$$

Dieses Integral werden wir mit Hilfe der Thomas-Fermischen Gleichung (4) umformen, aus welcher folgt

$$\varrho_0^{2/3}=\gamma^{2/3}V_0$$

und hieraus

$$\varrho_0^{2/3-(n-1)}=\gamma^{2/3}\frac{V_0}{\varrho_0^{n-1}}. \tag{34}$$

Wenn man (34) in (33) einsetzt und beachtet, daß $\varkappa\gamma^{2/3}=\frac{3}{5}\varepsilon$ ist, so folgt

$$U_k=\sum_{n=2}^{\infty}\frac{3}{5}\binom{5/3}{n}\varepsilon\int\frac{V_0}{\varrho_0^{n-1}}\varrho_S^n\,\mathrm{d}\tau.$$

Wenn man hier im Zähler statt V_0 den Mittelwert $\overline{V}_0$ einführt, so wird

$$U_k=\sum_{n=2}^{\infty}\frac{3}{5}\binom{5/3}{n}\overline{V}_0\,\varepsilon\int\frac{\varrho_S^n}{\varrho_0^{n-1}}\,\mathrm{d}\tau, \tag{35}$$

dadurch vereinfacht sich U_k und die einzelnen Näherungen werden von der Gestalt (29).

Die verschiedenen Näherungen erhält man aus (35) sehr einfach. Da in der Summe (35) ϱ_S in der ersten Potenz nicht vorkommt, sieht man, daß

$$U_k^{(1)}=0 \tag{36}$$

ist.

Zur Bestimmung von $U_k^{(2)}$ wird man in $\varrho_S^2 = \left(\sum_{i=1}^{\infty} \varrho_i\right)^2$ nur diejenigen Glieder behalten, in denen $v - w_1$ in der zweiten Potenz vorkommt. So ein Glied gibt es nur eines, und zwar ϱ_1^2. Alle anderen Glieder von ϱ_S^2 und alle höheren Glieder der Summe, welche ϱ_S in einer höheren Potenz als 2 enthalten, kommen für $U_k^{(2)}$ nicht in Betracht, da in diesen $v - w_1$ in einer höheren Potenz als 2 vorkommt. Es wird also

$$U_k^{(2)} = \frac{3}{5}\binom{5/3}{2}\overline{V}_0\,\varepsilon\int\frac{\varrho_1^2}{\varrho_0}\,\mathrm{d}\tau = \frac{3}{4}\varepsilon\int\frac{v^2 - 2\,v\,w_1 + w_1^2}{\overline{V}_0}\varrho_0\,\mathrm{d}\tau. \quad (37)$$

Wenn man Gleichung (3) beachtet, so findet man

$$U_k^{(2)} = \frac{3\,N\,\varepsilon}{4}\,\frac{w_2 - w_1^2}{\overline{V}_0}. \quad (38)$$

Bei der Bestimmung von $U_k^{(3)}$ wird man zunächst alle Glieder in (35) mit $n > 3$ vernachlässigen, denn alle diese Glieder enthalten $v - w_1$ in höheren Potenzen als 3. Wir müssen uns also nur auf die Glieder mit ϱ_S^2 und ϱ_S^3 beschränken. Für $U_k^{(3)}$ kommt in ϱ_S^2 nur das Glied $2\,\varrho_1\varrho_2$ und in ϱ_S^3 nur das Glied ϱ_1^3 in Betracht, so daß man erhält

$$U_k^{(3)} = \frac{3}{5}\binom{5/3}{2}\overline{V}_0\,\varepsilon\int\frac{2\,\varrho_1\varrho_2}{\varrho_0}\,\mathrm{d}\tau + \frac{3}{5}\binom{5/3}{3}\overline{V}_0\,\varepsilon\int\frac{\varrho_1^3}{\varrho_0}\,\mathrm{d}\tau. \quad (39)$$

Diese Integrale kann man ganz ähnlich wie (37) bestimmen. Man findet

$$U_k^{(3)} = \frac{N\,\varepsilon}{4}\,\frac{w_3 - 3\,w_2\,w_1 + 2\,w_1^3}{(\overline{V}_0)^2}. \quad (40)$$

Ganz analog kann man die höheren Näherungen angeben. Bei der Herleitung von $U_k^{(m)}$ wird man in (35) alle Glieder, für welche $n > m$ ist, vernachlässigen und nur die Glieder $n = 2,\ n = 3, \ldots,\ n = m$ berücksichtigen. Diese Glieder enthalten die Potenzen $\left(\sum_{i=1}^{\infty}\varrho_i\right)^2,\ \left(\sum_{i=1}^{\infty}\varrho_i\right)^3, \ldots,$ $\left(\sum_{i=1}^{\infty}\varrho_i\right)^m$. Aus diesen Potenzen von $\sum_{i=1}^{\infty}\varrho_i$ wird man nur jene Glieder berücksichtigen, welche $v - w_1$ in der m-ten Potenz enthalten.

Wie man aus (27) und (32) sieht, gibt U_p und U_k denjenigen Teil der potentiellen bzw. kinetischen Energieänderung, welchen man erhält, wenn man von der gesamten potentiellen bzw. kinetischen Energieänderung den Anteil $\int\frac{\partial P_0}{\partial\varrho_0}\varrho_S\,\mathrm{d}\tau$ bzw. $\int\frac{\partial K_0}{\partial\varrho_0}\varrho_S\,\mathrm{d}\tau$ in Abzug bringt.

Wir berechnen hier nur die ersten drei Näherungen. Mit Hilfe der Beziehung $E_S^{(n)} = U_p^{(n)} + U_k^{(n)}$ und der Resultate (29), (36), (38) und (40) findet man für die ersten drei Näherungen der gesamten Störungsenergie:

$$E_S^{(1)} = -N\varepsilon w_1, \tag{41}$$

$$E_S^{(2)} = -\frac{3N\varepsilon}{4}\frac{w_2 - w_1^2}{\overline{V}_0}, \tag{42}$$

$$E_S^{(3)} = -\frac{N\varepsilon}{8}\frac{w_3 - w_1^3}{(\overline{V}_0)^2}. \tag{43}$$

Für die höheren Näherungen der Störungsenergie kann man mit Hilfe der obigen Resultate auf einfache Weise analoge Formeln angeben.

§ 3. Vergleich der auf statistischem Wege hergeleiteten Störungsenergie erster und zweiter Ordnung mit den entsprechenden wellenmechanischen Formeln.

Es genügt zu zeigen, daß $E_S^{(2)}$ mit der statistisch gedeuteten wellenmechanischen Störungsenergie zweiter Ordnung übereinstimmt. Wie wir sehen werden, folgt nämlich aus diesem Beweis das ohnehin selbstverständliche Resultat, daß für ein statistisches Atom die wellenmechanische Störungsenergie erster Ordnung in $E_S^{(1)}$ übergeht.

Die wellenmechanische Störungsenergie zweiter Ordnung $E_W^{(2)}$ ist, wie bekannt, folgende

$$E_W^{(2)} = \sum_{\sigma'}{}' \frac{|H_1(\sigma\sigma')|^2}{E_\sigma - E_{\sigma'}}, \tag{44}$$

wo

$$H_1(\sigma\sigma') = -\int \Psi_\sigma u\varepsilon \Psi_{\sigma'}^* \,\mathrm{d}\omega \tag{45}$$

ist. Ψ_σ, $\Psi_{\sigma'}$ bedeuten die Eigenfunktionen und E_σ, $E_{\sigma'}$ die Energieeigenwerte des Zustandes σ bzw. σ', wo σ und σ' die Gesamtheit der einen Zustand charakterisierenden Quantenzahlen repräsentieren und σ sich auf den Grundzustand des Atoms bezieht. u bezeichnet das Störungspotential. $\mathrm{d}\omega$ ist das Volumenelement des Konfigurationsraumes. Das negative Vorzeichen in (45) kommt daher, daß sich $H_1(\sigma\sigma')$ auf die Elektronen bezieht, daß man also u mit der Elektronenladung $-\varepsilon$ zu multiplizieren hat.

Durch Einführen eines geeigneten Mittelwertes $\overline{E}$ im Nenner kann man $E_W^{(2)}$ nach bekannten matrizentheoretischen Regeln folgendermaßen umformen

$$E_W^{(2)} = \frac{H_2(\sigma\sigma) - |H_1(\sigma\sigma)|^2}{\overline{E}}, \tag{46}$$

wo $H_2(\sigma\sigma) = \int \Psi_\sigma (u\varepsilon)^2 \Psi_\sigma^* \, d\omega$ ist und Ψ_σ die Eigenfunktion des Grundzustandes bedeutet.

Um zu zeigen, daß für das statistische Atom $E_W^{(2)}$ mit $E_S^{(2)}$ übereinstimmt, schreiben wir $E_S^{(2)}$ in folgender Form

$$E_S^{(2)} = \frac{3}{4} \frac{N(w_2 \varepsilon^2 - w_1^2 \varepsilon^2)}{-\bar{V}_0 \varepsilon}. \tag{47}$$

Abgesehen von dem numerischen Faktor $\frac{3}{4}$, auf welchen wir weiter unten zu sprechen kommen, haben wir also zu zeigen, daß $H_2(\sigma\sigma) - |H_1(\sigma\sigma)|^2$ für das statistische Atom in $N(w_2\varepsilon^2 - w_1^2\varepsilon^2)$ übergeht.

Wir sehen vom Austausch ab und schreiben die Eigenfunktion des Grundzustandes Ψ_σ als einfaches Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Elektronenzustände ψ_{σ_i}. Es wird also

$$\Psi_\sigma = \psi_{\sigma_1} \cdot \psi_{\sigma_2} \cdot \ldots \cdot \psi_{\sigma_N}, \tag{48}$$

wo N wieder die Anzahl der Elektronen des Atoms bedeutet. ψ_{σ_i} ist die abgekürzte Bezeichnung für $\psi_{\sigma_i}(x_i, y_i, z_i)$, wo x_i, y_i, z_i die rechtwinkligen Koordinaten des i-ten Elektrons bezeichnen. Die Indizes σ_i stehen statt der Gesamtheit der Quantenzahlen eines Elektronenzustandes. Wir nehmen an, daß die ψ_{σ_i} die Normierungsbedingung

$$\int \psi_{\sigma_i} \psi_{\sigma_i}^* \, d\tau_i = 1, \qquad d\tau_i = dx_i \, dy_i \, dz_i, \tag{49}$$
$$i = 1, 2, \ldots, N$$

und die Orthogonalitätsrelationen

$$\int \psi_{\sigma_i} \psi_{\sigma_k}^* \, d\tau = 0, \tag{50}$$
$$i \neq k$$

erfüllen.

Das Störungspotential wird sich additiv aus den Störungspotentialen der einzelnen Elektronenzustände v_i $(i = 1, 2, \ldots, N)$ zusammensetzen. Man hat also

$$u = \sum_{i=1}^{N} v_i, \tag{51}$$

wo v_i statt $v_i(x_i, y_i, z_i)$ steht.

Für $H_1(\sigma\sigma)$ findet man nun, wenn man (49) beachtet,

$$H_1(\sigma\sigma) = -\sum_{i=1}^{N} \int \psi_{\sigma_i} v_i \varepsilon \psi_{\sigma_i}^* \, d\tau_i \tag{52}$$

und hieraus folgt

$$|H_1(\sigma\sigma)|^2 = \sum_{i=1}^{N}\Big(\int \psi_{\sigma_i} v_i \varepsilon \psi^*_{\sigma_i} \mathrm{d}\tau_i\Big)^2 + \sum_{l,k}{}' \int \psi_{\sigma_l} v_l \varepsilon \psi^*_{\sigma_l} \mathrm{d}\tau_l \int \psi_{\sigma_k} v_k \varepsilon \psi^*_{\sigma_k} \mathrm{d}\tau_k. \quad (53)$$

Analog findet man für $H_2(\sigma\sigma)$

$$H_2(\sigma\sigma) = \sum_{i=1}^{N} \int \psi_{\sigma_i} (v_i \varepsilon)^2 \psi^*_{\sigma_i} \mathrm{d}\tau_i + \sum_{l,k}{}' \int \psi_{\sigma_l} v_l \varepsilon \psi^*_{\sigma_l} \mathrm{d}\tau_l \int \psi_{\sigma_k} v_k \varepsilon \psi^*_{\sigma_k} \mathrm{d}\tau_k. \quad (54)$$

In der zweiten Summe in (53) und (54) durchlaufen l und k alle Zahlen von 1 bis N, die Glieder mit $l = k$ sind jedoch wegzulassen. Man findet also

$$H_2(\sigma\sigma) - |H_1(\sigma\sigma)|^2 = \sum_{i=1}^{N} \int \psi_{\sigma_i} (v_i \varepsilon)^2 \psi^*_{\sigma_i} \mathrm{d}\tau_i - \sum_{i=1}^{N}\Big(\int \psi_{\sigma_i} v_i \varepsilon \psi^*_{\sigma_i} \mathrm{d}\tau_i\Big)^2. \quad (55)$$

Wenn man diesen Ausdruck auf ein statistisches Atom beziehen will, so wird man $\psi_{\sigma_i} \cdot \psi^*_{\sigma_i}$, v_i und $\mathrm{d}\tau_i$ beziehungsweise durch ϱ_0/N, v und $\mathrm{d}\tau$ ersetzen, da im statistischen Atom alle Elektronen auf die gleiche Weise behandelt werden. Dadurch geht (55) in $N(w_2\varepsilon^2 - w_1^2\varepsilon^2)$ über, was eben zu zeigen war.

In der wellenmechanischen Formel haben wir den Austausch vernachlässigt. Diese Vernachlässigung war, um den Vergleich durchführen zu können, notwendig, da in dem zugrunde gelegten statistischen Modell der Austausch auch nicht berücksichtigt wird.

Wir müssen noch die Nenner von $E_S^{(2)}$ und $E_W^{(2)}$ vergleichen. In jedem dieser Ausdrücke steht im Nenner ein Mittelwert. Beide Mittelwerte sind vom gleichen Vorzeichen. Der Nenner von $E_S^{(2)}$ in (47) ist negativ, da $\overline{V}_0$ und ε positiv sind. Es ist leicht einzusehen, daß der Nenner von $E_W^{(2)}$ ebenfalls negativ ist. Da nämlich, wenn E_a den Eigenwert des Grundzustandes, $E_{a'}$ die Eigenwerte der höheren Zustände bezeichnet, $|E_a|$ stets größer ist als $|E_{a'}|$ und E_a als Energieeigenwert negativ sein muß, ist der Nenner in (44) immer negativ. Demzufolge muß auch $\overline{E}$ negativ sein. Damit ist also gezeigt, daß $E_S^{(2)}$ und $E_W^{(2)}$ von gleichem Vorzeichen sind. Aus der Definition selbst kann man für die verschiedenen Atome die Mittelwerte $\overline{E}$ und V_0 nicht berechnen, man kann nur ihre Größenordnung angeben. Es ist leicht einzusehen, daß beide Mittelwerte von der gleichen Größenordnung sind, daß aber eine genaue numerische Übereinstimmung vorliegt, ist nicht anzunehmen. Daraus sieht man auch sofort, daß dem Unterschied, daß in $E_S^{(2)}$ der Faktor $\frac{3}{4}$ in $E_W^{(2)}$ aber 1 auftritt, keine Bedeutung zukommt. Man könnte nämlich in $E_S^{(2)}$ den Faktor $\frac{3}{4}$ dem Nenner beifügen und in (47)

statt $\overline{V}_0\varepsilon$ den Mittelwert $\overline{V}'_0\varepsilon = \frac{3}{4}\overline{V}_0\varepsilon$ einführen, wodurch $E_S^{(2)}$ mit $E_W^{(2)}$ äußerlich gänzlich übereinstimmen würde. Es hätte jedoch keinen Zweck, durch diese oder ähnliche Betrachtungen eine formale Übereinstimmung von $E_S^{(2)}$ mit $E_W^{(2)}$ zu erzwingen, da die Definition von $\overline{V}_0$ und $\overline{E}$ nicht ausreicht, um dieselben aus der Definition selbst genau zu bestimmen. Wir wollen daher an (42) und (43) festhalten und $\overline{V}_0$ im nächsten Paragraphen auf eine geeignete Weise festlegen, um unsere Formeln auf spezielle Probleme anwenden zu können.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß die auf statistischem Wege hergeleitete Störungsenergie zweiter Ordnung mit dem statistisch gedeuteten entsprechendem wellenmechanischen Resultat in jeder Hinsicht übereinstimmt und der einzige mögliche Unterschied in einem numerischen Faktor bestehen kann. Der Ursprung dieses unbestimmten numerischen Faktors ist darin zu suchen, daß die Behandlungsweisen der Wellenmechanik und der statistischen Methode, welche den hergeleiteten Formeln zugrunde liegen, verschieden sind. Daraus geht auch hervor, daß dem numerischen Faktor bei dem Vergleich der beiden Resultate keine Bedeutung zukommt. Da die Struktur der beiden Formeln (46) und (47) gänzlich gleich ist und der unbestimmte numerische Faktor bedeutungslos ist, kann man von einer Übereinstimmung der beiden Formeln sprechen.

Aus unseren Ausführungen ist auch leicht zu sehen, daß die wellenmechanische Störungsenergie erster Ordnung $H_1(\sigma\sigma)$ für das statistische Atom in $-N\varepsilon w_1$ übergeht. Um dies zu verifizieren, hat man nur die in (52) vorkommenden Größen ganz analog wie bei (55) durch die entsprechenden statistischen zu ersetzen.

§ 4. *Bestimmung des Mittelwertes* $\overline{V}_0$.

Die hier entwickelte Störungsrechnung wird fast ausschließlich in jenen Fällen Anwendung finden, in welchen die Störungsfunktion von äußeren elektrischen Feldern herrührt. Dementsprechend werden wir V_0 folgendermaßen bestimmen. Wir berechnen mit unseren Formeln die Polarisierbarkeit des Atoms und setzen diese mit der auf empirischen oder anderen Wegen festgestellten Polarisierbarkeit gleich. Dadurch erhalten wir eine Gleichung, aus der man $\overline{V}_0$ für die verschiedenen Atome berechnen kann. Den so bestimmten Mittelwert wird man in den meisten Störungsproblemen gebrauchen können.

Wie bekannt, ist die Polarisierbarkeit folgendermaßen definiert. Wenn man ein Atom oder Ion in ein homogenes elektrisches Feld von der Feld-

stärke $\mathfrak{E}$ bringt, so ändert sich die Energie des Atoms oder Ions um folgenden Betrag

$$\Delta E = -\tfrac{1}{2}\alpha\mathfrak{E}^2,$$

wo α die Polarisierbarkeit bedeutet.

Wenn man ein rechtwinkliges Koordinatensystem einführt, dessen Ursprung im Kern liegt und voraussetzt, daß $\mathfrak{E}$ in die Richtung der z-Achse zeigt, so ist das Störungspotential für das homogene elektrische Feld $v = -|\mathfrak{E}|\,z$. Oder wenn man auf ein Polarkoordinatensystem übergeht, so wird

$$v = -|\mathfrak{E}|\,r\cos\vartheta,$$

wo r die Entfernung vom Kern und ϑ den Winkel zwischen der z-Achse und der Richtung von r bedeutet.

Wie man leicht einsieht, ist für dieses Störungspotential

$$w_1 = 0 \text{ und } w_2 = \frac{1}{N}\int \varrho_0\,\mathfrak{E}^2 r^2\cos^2\vartheta\,\mathrm{d}\tau = \frac{\mathfrak{E}^2}{3N}\int r^2\varrho_0 4\pi r^2\,\mathrm{d}r = \frac{\mathfrak{E}^2}{3N}\overline{r^2},$$

wo $\overline{r^2}$ den nach ϱ_0 gemittelten Wert von r^2 bedeutet, welchen man für das statistische Atom leicht berechnen kann[1]).

Für die Störungsenergie zweiter Ordnung, welche die Polarisationsenergie gibt, folgt also im Falle eines homogenen Feldes

$$E_S^{(2)} = -\frac{1}{4}\,\mathfrak{E}^2\,\varepsilon\,\frac{\overline{r^2}}{\overline{V}_0}$$

und daraus erhält man für die Polarisierbarkeit

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{2}\,\frac{\overline{r^2}}{\overline{V}_0}. \tag{56}$$

Wenn man nun für α die auf anderen Wegen bestimmte Polarisierbarkeit einsetzt[2]), so kann man diese Gleichung als eine Bestimmungsgleichung für $\overline{V}_0$ betrachten und es wird

$$\overline{V}_0 = \frac{\varepsilon}{2}\,\frac{\overline{r^2}}{\alpha}. \tag{57}$$

Dadurch, daß wir Gleichung (56) zur Bestimmung von $\overline{V}_0$ gebrauchen, entsagen wir natürlich einer Berechnung von α. Wir werden aber dadurch entschädigt, daß wir unsere Formeln zur Berechnung anderer Konstanten gebrauchen können.

---

[1]) Siehe A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932; P. Gombás, ebenda **87**, 57, 1933. — [2]) Man kann z. B. die von L. Pauling angegebenen Polarisierbarkeiten benutzen. Siehe L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927.

§ 5. Die Störungsrechnung für statistische Ionen.

Alle unsere bisherigen Betrachtungen gelten nur für neutrale Atome. In den meisten speziellen Fällen hat man aber die Störungsrechnung auf Ionen anzuwenden. Lenz und Jensen haben eine Methode gegeben (l. c.), mit Hilfe derer man positive und negative Ionen auf einheitliche Weise statistisch behandeln kann. Lenz und Jensen bilden den zu (2) ganz analogen statistischen Energieausdruck für Ionen beiderlei Vorzeichens und fordern dessen Minimum. Dieses Minimumproblem lösen sie mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens. Man kann durch die Minimumsforderung des Energieausdruckes auch für Ionen beiderlei Vorzeichens zu (4) analoge Gleichungen herleiten. Da auch hier die Nebenbedingung (3) besteht, erhält man für die ungestörten Ionen folgende Gleichung

$$\varrho_0 = \gamma\,(V_0 - \lambda)^{3/2}, \tag{58}$$

wo jetzt ϱ_0 die ungestörte Elektronendichte und V_0 das Gesamtpotential des ungestörten Ions bedeuten. Der Lagrangesche Multiplikator λ ist aus der Normierungsbedingung (3) zu bestimmen und ist für Ionen im Gegensatz zum neutralen Atom nicht Null. Die Gleichung wird sowohl für positive, wie für negative Ionen bestehen, nur wird λ den beiden Fällen entsprechend für positive und für negative Ionen verschiedene Werte annehmen, so daß (58) zwei Gleichungen entspricht. Wenn man in (58) beachtet, daß λ eine Konstante ist und außerdem in Betracht zieht, daß in großer Entfernung vom Kern V_0 in das Coulombsche Potential der Ionenladung übergeht, sieht man mit Hilfe ähnlicher Betrachtungen, welche an Gleichung (10) anknüpfen, leicht ein, daß bei Ionen beiderlei Vorzeichens schon die ungestörte Ladungsdichte nicht ins Unendliche reicht, sondern auf eine Kugel von endlichem Radius beschränkt ist. Diesen Umstand vernachlässigen wir jedoch und setzen sowohl in den zugrunde gelegten als in den folgenden Ausdrücken für ϱ_0 näherungsweise die von Lenz und Jensen bestimmte, bis ins Unendliche reichende Elektronenverteilung der Ionen ein.

Für die gestörten Ionen erhält man aus dem auf Ionen bezogenen Energieausdruck (6) die Gleichung

$$\varrho = \gamma\,(V + v - \eta)^{3/2}, \tag{59}$$

wo ϱ und V die gestörte Elektronendichte bzw. das Gesamtpotential des gestörten Ions bedeuten, und der Lagrangesche Multiplikator η aus (7) bestimmt wird. Wenn man in (59) statt V ganz ähnlich wie bei (10) V_0 einführt, so wird

$$\varrho = \gamma\,(V_0 + v - \eta)^{3/2}. \tag{60}$$

Wir setzen nun η_l folgendermaßen an

$$\eta_l = \lambda + \mu$$

und bestimmen μ aus der Normierungsgleichung (7). Es wird also

$$\varrho = \gamma\,(V_0 - \lambda + v - \mu)^{3/2}.$$

Die rechte Seite entwickeln wir wieder nach $v - \mu$ in eine Reihe, wodurch man findet

$$\varrho = \varrho_0 \sum_{n=1}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{(v-\mu)^n}{(V_0 - \lambda)^n}.$$

Wenn man hier statt $V_0 - \lambda$ einen geeigneten Mittelwert $\overline{V}_0$ einführt, so gelangt man zu ganz denselben Resultaten, wie für das neutrale Atom, nur bedeutet für Ionen in den Endresultaten (20), (41), (42), (43) und (18) ϱ_0 die Lenz-Jensensche Elektronendichte der Ionen. $\overline{V}_0$ wird man auch für Ionen ganz ähnlich wie für neutrale Atome bestimmen[1]), indem man in (57) $\overline{r^2}$ mit Hilfe der Lenz-Jensenschen Elektronenverteilung der Ionen berechnet und für α die Polarisierbarkeit der Ionen einsetzt.

§ 6. Anwendung der Resultate zur Berechnung induzierter elektrischer Dipolmomente.

Mit Hilfe des Ausdruckes der gestörten Elektronendichte kann man die in Atomen oder Ionen von äußeren elektrischen Feldern induzierten elektrischen Momente einfach berechnen. Wir befassen uns hier mit dem Dipolmoment. Nehmen wir an, daß das Potential des äußeren elektrischen Feldes v ist. Wir spezialisieren das Problem in keiner Weise und berechnen diejenige Komponente des induzierten Dipolmomentes, welche in eine beliebige, durch den Kern gehende Richtung z zeigt. Für diese Komponente erhält man

$$M_z = -\varepsilon \int \varrho\, r \cos\vartheta \,\mathrm{d}\tau,$$

wo r wieder die Entfernung vom Kern und ϑ den Winkel zwischen z und der Richtung von r bedeutet. Wenn man beachtet, daß $\varrho = \varrho_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \varrho_n$ und $\int \varrho_0 r \cos\vartheta \,\mathrm{d}\tau = 0$ ist, so folgt

$$M_z = -\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon \int \varrho_n r \cos\vartheta \,\mathrm{d}\tau$$

$$= -\sum_{n=1}^{\infty} \binom{3/2}{n} \frac{\varepsilon}{(\overline{V}_0)^n} \sum_{k=0}^{n-1} (-1)^k \binom{n}{k} \int \varrho_0 v^{n-k} w_1^k r \cos\vartheta \,\mathrm{d}\tau. \quad (61)$$

[1]) Wir möchten hier bemerken, daß man für Ionen diesen Mittelwert auch statistisch berechnen könnte, da das der Definition (14) entsprechende Integral für Ionen konvergiert.

Die Glieder der Summe mit $n = 1, 2, \ldots, i, \ldots$ geben die $1, 2, \ldots, i, \ldots$-te Näherung des induzierten Dipolmomentes. Für die Näherung i-ter Ordnung folgt also

$$M_Z^{(i)} = -\varepsilon \int \varrho_i r \cos\vartheta \, \mathrm{d}\tau$$
$$= -\binom{3/2}{i} \frac{\varepsilon}{(\overline{V}_0)^i} \sum_{k=0}^{i-1} (-1)^k \binom{i}{k} \int \varrho \, v^{i-k} w_1^k r \cos\vartheta \, \mathrm{d}\tau. \tag{62}$$

Für $M_Z^{(i)}$ kommen also jene Glieder von ϱ in Betracht, in welchen $v - w_1$ auf der i-ten Potenz vorkommt. Für die erste Näherung des induzierten Dipolmoments erhält man aus (62)

$$M_Z^{(1)} = -\frac{3\varepsilon}{2} \frac{\int \varrho_0 \, v \, r \cos\vartheta \, \mathrm{d}\tau}{\overline{V}_0}. \tag{63}$$

Wir vergleichen (63) mit folgender Formel

$$m_Z^{(1)} = \frac{2\varepsilon \int \Psi_0 \left(\sum_{i=1}^{N} v_i \, \varepsilon \, r_i \cos\vartheta_i \right) \Psi_0^* \, \mathrm{d}\omega}{\overline{E}}, \tag{64}$$

welche man für die erste Näherung der z-Komponente des induzierten Dipolmoments mit Hilfe der Wellenmechanik herleiten kann[1]). Die Bezeichnungen sind dieselben wie in § 3, und es bezeichnet auch $\overline{E}$ denselben Mittelwert wie im Ausdruck (46) der wellenmechanischen Störungsenergie. Die Summation über i bezieht sich auf die Elektronen, r_i und ϑ_i sind die entsprechenden Polarkoordinaten des i-ten Elektrons. Wenn man Ψ_0 wieder, analog zu (48), als ein einfaches Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Elektronenzustände ansetzt, so erhält man aus (64)

$$m_Z^{(1)} = \frac{2\varepsilon^2 \sum_{i=1}^{N} \int \psi_{a_i} v_i \, r_i \cos\vartheta_i \, \psi_{a_i}^* \, \mathrm{d}\tau_i}{\overline{E}}.$$

Für das statistische Atom folgt aus dieser Formel auf ganz analoge Weise wie bei (55)

$$m_Z^{(1)} = \frac{2\varepsilon^2 \int \varrho_0 \, v \, r \cos\vartheta \, \mathrm{d}\tau}{\overline{E}}. \tag{65}$$

---

[1]) Siehe P. Gombás u. Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **92**, 375, 1934. Wir haben die dort hergeleitete Formel hier in einer etwas anderen Gestalt angegeben, welche unseren Zwecken besser entspricht.

Man sieht also, daß, abgesehen von dem numerischen Faktor $\frac{3}{4}$, der Zähler von (63) mit dem Zähler der statistisch gedeuteten wellenmechanischen Formel übereinstimmt. Wenn man das am Ende des § 3 Gesagte beachtet, sieht man leicht ein, daß dem Unterschied, daß in (63) ein $\frac{3}{4}$-mal kleinerer numerischer Faktor auftritt als in (65), keine Bedeutung beikommt und man auch hier die Resultate (63) und (65), als miteinander übereinstimmend betrachten kann. Daß das Verhältnis der numerischen Faktoren von (63) und (65) gerade $\frac{3}{4}$ beträgt, ist notwendig, denn wie aus dem Vergleich der Störungsenergien zweiter Ordnung hervorgeht, entspricht dem Mittelwert $\overline{E}$ in der statistischen Störungsrechnung $-\frac{4}{3}\overline{V}_0\varepsilon$. Diese formale Äquivalenz der beiden Mittelwerte muß natürlich durchweg erhalten bleiben, was hier gerade der Faktor $\frac{3}{4}$ bewirkt.

Für die Momente, welche von Polen höherer Ordnung herrühren, kann man auf ganz analoge Weise auch einfache Formeln herleiten.

§ 7. Zusammenfassung, Anwendbarkeit und mögliche Erweiterungen der gefundenen Resultate.

Wir entwickelten in der Thomas-Fermischen Theorie ohne Berücksichtigung des Elektronenaustausches eine Störungstheorie und leiteten für die gestörte Elektronendichte eine einfache Formel her, welche gestattet, die durch die Störung hervorgerufene Dichteänderung abzuschätzen, was in vielen Fällen von Interesse ist. Für die Störungsenergie erster und zweiter Ordnung ergeben sich Formeln, welche mit den auf wellenmechanischem Wege hergeleiteten und statistisch gedeuteten Formeln weitgehend übereinstimmen. Mit Hilfe der gegebenen Ausführungen kann man auch für die Störungsenergie höherer Ordnung einfache Formeln angeben. Die Resultate haben wir zur Berechnung der von äußeren elektrischen Feldern induzierten elektrischen Dipolmomente herangezogen. Für die Näherungen beliebiger Ordnung ergeben sich einfache Ausdrücke. Ein Vergleich der ersten Näherung der statistischen Formel für das Dipolmoment mit dem entsprechenden statistisch gedeuteten wellenmechanischen Ausdruck gibt auch hier eine Übereinstimmung der beiden Resultate.

Alle unsere Resultate kann man natürlich nur für solche Atome und Ionen gebrauchen, welche eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung besitzen. Man wird bei den Anwendungen auf spezielle Probleme auch im Falle neutraler Atome für ϱ_0 statt der Fermischen Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung die Näherungslösung von Lenz und Jensen gebrauchen können, da diese in den wichtigen, also vom Kern nicht zu weit entfernten Gebieten die Fermische Lösung gut annähert.

Als mögliche Erweiterungen der hier gegebenen Betrachtungen kann man ein analoges Störungsverfahren für das mit dem Austausch korrigierte Thomas-Fermische Atom und Ion ausarbeiten, was wir im II. Teil dieser Arbeit durchführen wollen. Bekanntlich ist die Elektronenverteilung bei diesem Modell sowohl bei neutralen Atomen als auch bei Ionen auf eine Kugel vom endlichen Radius beschränkt. Es fallen also eben jene vom Kern weit entfernten Gebiete des Atoms, wegen welcher man hier den Mittelwert $\overline{V}_0$ einführen mußte, fort. Dadurch ist es möglich, eine Störungstheorie ohne den hier eingeführten Mittelwert $\overline{V}_0$ zu entwickeln bzw. diesen aus der statistischen Theorie selbst zu bestimmen, was man als einen wesentlichen Fortschritt bezeichnen könnte.

Dem ungarischen Kultusministerium danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums. Herrn Prof. Dr. R. Ortvay möchte ich für die Unterstützung und Förderung meiner Arbeit meinen Dank aussprechen.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, Sept. 1935.

Über Beobachtungsreihen zur Kontrolle des Nachweises der Lorentz-Kontraktion mittels Libellen.

Von **L. Courvoisier** in Neubabelsberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1935.)

Im Geodätischen Institut der Technischen Hochschule in Hannover wurden zwei Beobachtungsreihen mit einem „Neigungsmesser" zur Kontrolle meiner früheren analogen Untersuchungen über die Lorentz-Kontraktion angestellt, die übereinstimmend deren positiven Ergebnisse nach Sinn und Umfang bestätigten.

Im vorigen Jahre habe ich in dieser Zeitschrift die positiven Ergebnisse von zwei Messungsreihen, vom Sommer 1929 und vom Herbst 1933, mitgeteilt, die ich mit einem Libellenapparat „Neigungsmesser" zur Bestimmung der Lorentz-Kontraktion bzw. der „absoluten" Erdbewegung angestellt hatte[1]). Wenn nun auch diese beiden sich ohnehin gegenseitig ergänzenden und kontrollierenden Reihen durch weitere Beobachtungen im Frühjahr 1934 von mir einer besonderen Prüfung unterzogen worden waren, wobei ihre Resultate eine Bestätigung fanden[2]), so schien es bei der Wichtigkeit des Gegenstandes doch sehr erwünscht, daß zu einer endgültigen Kontrolle an einem anderen Orte und von einem anderen Beobachter unabhängig eine ähnliche Untersuchung durchgeführt werde.

Auf meine diesbezügliche Anfrage hin erklärte sich der Direktor des Geodätischen Instituts der Technischen Hochschule in Hannover, Prof. Dr. P. Gast, sogleich bereit, die Aufgabe versuchsweise zu übernehmen, insoweit sich der dafür zur Verfügung stehende Meßraum des neuen Instituts als geeignet erweisen sollte. Es wurde vom Institutsmechaniker nach meinen Angaben ein „Neigungsmesser" angefertigt, mit zwei von der Universitätssternwarte Berlin-Babelsberg entliehenen Libellen versehen und im Meßkeller auf einem Festpfeiler aufgestellt.

An der ersten größeren Ablesungsreihe, vom 7. Mai bis zum 1. Juni 1934, waren zeitweise mehrere Beobachter beteiligt, in der Hauptsache jedoch Herr O. Ehlers. Der Versuch entsprach den Erwartungen: Es zeigte sich in der Differenz der Libellenablesungen eine Tagesschwankung, welche die bisherigen theoretischen Annahmen qualitativ bestätigte, und die nicht als einfache Temperaturfunktion zu erklären war, sondern im Gegenteil nach der durch die leider geringe Temperaturkonstanz des Meßraumes

[1]) L. Courvoisier, ZS. f. Phys. **90**, 48, 1934. — [2]) A. a. O., S. 62.

gebotenen Einführung eines Temperaturkoeffizienten noch wesentlich deutlicher in Erscheinung trat.

Die Beobachtungen mußten dann, wegen anderweitiger Verwendung des Meßkellers, bis auf weiteres unterbrochen werden. Eine Wiederholung derselben in Form einer als definitiv zu betrachtenden, im einzelnen ausgedehnteren und gleichförmiger angelegten zweiten Ablesungsreihe, wurde erst ein Jahr später, zwischen dem 6. und dem 18. Mai 1935, von Herrn Ehlers als alleinigem Beobachter vorgenommen. Ich möchte auch an dieser Stelle allen meinen Mitarbeitern vom Geodätischen Institut in Hannover, insbesondere Herrn Prof. Gast und Herrn Ehlers, für ihr freundliches Entgegenkommen und ihre große Mühewaltung meinen besten Dank aussprechen.

Im folgenden beschränke ich mich darauf, nur über die zweite, abschließende Reihe von Beobachtungen eingehender zu berichten, und von der ersten, deren Bearbeitung ich natürlich in der gleichen Weise ausgeführt habe, zum Vergleich lediglich das Endergebnis für die Tageskurve anzugeben, das mit dem der zweiten Reihe in einer gemeinsamen Ausgleichung verbunden wurde. Der Apparat war derart orientiert, daß die beiden zueinander parallelen Libellen in die Ost-Westrichtung zu liegen kamen. Die Libelle am Träger (Parswert $1''{,}02$) befand sich im Süden, die auf die Zeigerstabschiene aufgesetzte Libelle (Parswert $1''{,}00$) im Norden, die Skalennullpunkte lagen im Osten; im übrigen konnte der Parswert für beide Libellen übereinstimmend zu rund $1''{,}00$ angenommen werden. Unter diesen Umständen mußte nach meiner Voraussetzung wegen der durch die Lorentz-Kontraktion bewirkten periodischen Verdrehung des Zeigerstabes relativ zum Träger die Ablesungsdifferenz Süd—Nord der Libellen — abgesehen von einer etwaigen mit der Zeit fortschreitenden Veränderung — täglich zwischen 1^h und 9^h Sternzeit um ungefähr 0,2 eines Skalenteiles abnehmen und dann wieder ansteigen.

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über sämtliche Beobachtungen der zweiten Reihe. Es wurde vom Beobachter der Stand der beiden Libellen in der Regel neunmal am Tage, von zwei zu zwei Stunden, abgelesen, dazu die MEZ. und die Temperatur beim Apparat notiert und eine Bemerkung über das Wetter (zur Beurteilung eventueller Bodenbewegungen infolge Sonnenbestrahlung) gemacht. In der Tabelle wird neben dem Datum an Stelle der MEZ. sogleich die unserer Bearbeitung zugrunde liegende Sternzeit Θ der Beobachtung mitgeteilt, ferner die abgelesene Temperatur T und die hier allein in Betracht kommende unmittelbare Ablesungsdifferenz B zwischen der Süd- und der Nordlibelle. Die nächste Spalte enthält die mittels

Tabelle 1.

Datum 1935	ϑ	T	Ablesungsdifferenz B	Ablesungsdifferenz B_0	Libelle R	Süd−Nord $B-R$	Süd−Nord B_0-R
Mai 6	$22^h,7$	$+16^0,82$	−0″,58	−0″,58	−0″,58	0″,00	0″,00
	0,6	16,75	−0,65	−0,59	−0,64	−0,01	+0,05
	2,8	17,05	−0,79	−0,99	−0,70	−0,09	−0,29
	4,9	17,22	−1,55	−1,90	−0,77	−0,78	−1,13
	6,7	17,30	−1,54	−1,96	−0,82	−0,72	−1,14
	8,6	17,40	−0,99	−1,49	−0,88	−0,11	−0,61
	10,8	17,60	−1,05	−1,73	−0,94	−0,11	−0,79
	12,6	17,52	−1,16	−1,77	−1,00	−0,16	−0,77
7	21,7	17,05	−1,06	−1,06	−1,06	0,00	0,00
	23,7	17,10	−1,08	−1,12	−1,09	+0,01	−0,03
	1,7	17,12	−1,00	−1,06	−1,11	+0,11	+0,05
	3,7	17,00	−1,32	−1,28	−1,14	−0,18	−0,14
	5,7	16,90	−1,64	−1,51	−1,16	−0,48	−0,35
	7,7	16,80	−1,68	−1,46	−1,19	−0,49	−0,27
	9,8	16,80	−1,65	−1,43	−1,22	−0,43	−0,21
	12,0	16,70	−1,20	−0,90	−1,25	+0,05	+0,35
	13,7	16,70	−1,15	−0,85	−1,27	+0,12	+0,42
8	22,0	16,30	−1,91′	−1,91	−1,91	0,00	0,00
	23,7	16,42	−1,94	−2,04	−1,91	−0,03	−0,13
	1,7	16,20	−1,71	−1,62	−1,91	+0,20	+0,29
	3,7	16,20	−1,64	−1,55	−1,90	+0,26	+0,35
	5,7	16,20	−1,73	−1,64	−1,90	+0,17	+0,26
	7,9	16,10	−1,69	−1,52	−1,90	+0,21	+0,38
	9,9	16,20	−1,69	−1,60	−1,90	+0,21	+0,30
	11,9	16,20	−1,69	−1,60	−1,90	+0,21	+0,30
	13,7	16,10	−1,74	−1,57	−1,89	+0,15	+0,32
9	21,8	15,50	−2,54	−2,54	−2,54	0,00	0,00
	23,8	15,60	−2,44	−2,53	−2,52	+0,08	−0,01
	1,9	15,60	−2,12	−2,21	−2,49	+0,37	+0,28
	3,8	15,70	−2,16	−2,33	−2,47	+0,31	+0,14
	5,9	16,22	−2,33	−2,95	−2,45	+0,12	−0,50
	7,8	16,20	−2,26	−2,87	−2,43	+0,17	−0,44
	9,8	16,20	−2,10	−2,71	−2,41	+0,31	−0,30
	11,8	16,10	−2,24	−2,76	−2,39	+0,15	−0,37
	13,8	16,05	−2,17	−2,65	−2,36	+0,19	−0,29
10	21,8	15,50	−2,20	−2,20	−2,20	0,00	0,00
	0,0	15,62	−2,20	−2,30	−2,24	+0,04	−0,06
	1,8	15,82	−2,26	−2,54	−2,26	0,00	−0,28
	3,9	16,05	−2,31	−2,79	−2,30	−0,01	−0,49
	5,9	16,30	−2,28	−2,98	−2,33	+0,05	−0,65
	7,9	16,50	−2,35	−3,23	−2,36	+0,01	−0,87
	9,9	16,62	−2,16	−3,13	−2,39	+0,23	−0,74
	11,9	16,50	−2,26	−3,13	−2,43	+0,17	−0,70
	13,9	16,45	−2,40	−3,23	−2,46	+0,06	−0,77
11	21,9	16,30	−2,15	−2,15	−2,15	0,00	0,00
	0,0	16,20	−2,14	−2,05	−2,11	−0,03	+0,06
	1,9	16,30	−2,59	−2,59	−2,08	−0,51	−0,51
	3,9	16,40	−2,58	−2,67	−2,05	−0,53	−0,62

Tabelle 1. (Fortsetzung).

Datum 1935	s	T	Ablesungsdifferenz		Libelle	Süd−Nord	
			B	B_0	R	$B-R$	B_0-R
Mai 13	$22^h,0$	+ 15°,30	(− 3″,26)	− 2″,26	− 2″,26	0″,00	0″,00
	0,2	15,40	(− 3,24)	− 2,33	− 2,24	0,00	− 0,09
	2,1	15,52	(− 3,28)	− 2,47	− 2,22	− 0,06	− 0,25
	4,1	15,60	− 2,38	− 2,64	− 2,20	− 0,18	− 0,44
	6,0	15,60	− 2,31	− 2,57	− 2,18	− 0,13	− 0,39
	8,1	15,70	− 2,38	− 2,73	− 2,16	− 0,22	− 0,57
	10,1	15,65	− 2,48	− 2,78	− 2,14	− 0,34	− 0,64
	12,2	15,60	− 2,64	− 2,90	− 2,12	− 0,52	− 0,78
	14,2	15,40	− 2,71	− 2,80	− 2,10	− 0,61	− 0,70
14	22,1	14,90	(− 3,21)	− 2,21	− 2,21	− 0,00	0,00
	0,2	14,95	(− 3,27)	− 2,31	− 2,26	− 0,01	− 0,05
	2,1	15,05	− 2,49	− 2,62	− 2,31	− 0,18	− 0,31
	4,1	15,18	− 2,61	− 2,85	− 2,36	− 0,25	− 0,49
	6,2	15,10	− 2,85	− 3,02	− 2,41	− 0,44	− 0,61
	8,2	15,15	− 2,81	− 3,03	− 2,46	− 0,35	− 0,57
	10,2	15,20	− 2,80	− 3,06	− 2,51	− 0,29	− 0,55
	12,3	15,20	− 2,87	− 3,13	− 2,56	− 0,31	− 0,57
	14,2	15,10	− 2,79	− 2,96	− 2,61	− 0,18	− 0,35
15	22,2	14,70	− 3,30	− 3,30	− 3,30	0,00	0,00
	0,2	14,82	− 3,26	− 3,36	− 3,29	+ 0,03	− 0,07
	2,2	14,90	− 3,31	− 3,48	− 3,29	− 0,02	− 0,19
	4,2	14,75	− 3,18	− 3,22	− 3,28	+ 0,10	+ 0,06
	6,3	14,65	− 3,30	− 3,26	− 3,28	− 0,02	+ 0,02
	8,2	14,65	− 3,20	− 3,16	− 3,27	+ 0,07	+ 0,11
	10,2	14,65	− 3,08	− 3,04	− 3,26	+ 0,18	+ 0,22
	12,2	14,50	− 2,74	− 2,57	− 3,26	+ 0,52	+ 0,69
	14,3	14,42	− 2,69	− 2,45	− 3,25	+ 0,56	+ 0,80
16	22,3	14,00	− 3,84	− 3,84	− 3,84	0,00	0,00
	2,3	14,10	− 3,76	− 3,85	− 3,84	+ 0,08	− 0,01
	4,2	14,10	− 3,76	− 3,85	− 3,84	+ 0,08	− 0,01
	6,2	14,00	− 4,05	− 4,05	− 3,84	− 0,21	− 0,21
	8,4	14,10	− 3,80	− 3,89	− 3,84	+ 0,04	− 0,05
	10,3	14,00	− 3,69	− 3,69	− 3,84	+ 0,15	+ 0,15
	12,3	14,00	− 3,66	− 3,66	− 3,84	+ 0,18	+ 0,18
	14,3	13,85	− 3,81	− 3,68	− 3,84	+ 0,03	+ 0,16
17	22,3	14,02	− 3,84	− 3,84	− 3,84	0,00	0,00
	0,4	14,02	− 3,85	− 3,85	− 3,82	− 0,03	− 0,03
	2,4	14,00	− 3,88	− 3,86	− 3,80	− 0,08	− 0,06
	4,3	13,95	− 3,84	− 3,78	− 3,79	− 0,05	+ 0,01
	6,3	13,95	− 3,76	− 3,70	− 3,77	+ 0,01	+ 0,07
	8,3	13,95	− 3,59	− 3,53	− 3,75	+ 0,16	+ 0,22
	10,3	13,95	− 3,61	− 3,55	− 3,73	+ 0,12	+ 0,18
	12,4	13,90	− 3,62	− 3,52	− 3,71	+ 0,09	+ 0,19
	14,4	13,80	− 3,74	− 3,55	− 3,69	− 0,05	+ 0,14
18	22,4	13,75	− 3,78	− 3,78	− 3,78	0,00	0,00
	0,4	13,62	− 4,22	− 4,11	− 3,77	− 0,45	− 0,34
	2,4	13,65	− 3,90	− 3,81	− 3,76	− 0,14	− 0,05
	4,4	13,70	− 3,91	− 3,87	− 3,75	− 0,16	− 0,12

des aus den Beobachtungen abgeleiteten Temperaturkoeffizienten auf die jeweilige Anfangstemperatur reduzierten Beträge B_0 der Ablesungsdifferenz B, die weitere ihre von Tag zu Tag der Zeit proportional verlaufenden Werte R, zur Elimination etwaiger rein zeitlicher Gänge in den Ablesungen. Endlich sind unter $B - R$ und $B_0 - R$ die resultierenden periodischen Veränderungen der Ablesungsdifferenz Süd—Nord der beiden Libellen angegeben, und zwar ohne und mit Temperaturausgleich durch den Temperaturkoeffizienten.

Aus der Tabelle ersieht man zunächst, daß die Temperatur im Meßraum tagsüber zeitweise relativ erheblichen Schwankungen unterlag, in ähnlichem Maße, wie dies schon ein Jahr vorher der Fall war. Dieser Mißstand kann durch Einführung eines Temperaturkoeffizienten mehr oder weniger behoben werden, er wird aber auch dann noch eine stärkere Streuung in den Einzelresultaten zur Folge haben als bei günstigeren Beobachtungsverhältnissen, und damit eine genauere quantitative Bestimmung der gesuchten Größen erschweren. Immerhin ist der Hauptzweck unserer Untersuchung ja schon mit einer im wesentlichen qualitativen Feststellung erreicht, die sich hier ohne weiteres ergibt.

Die beobachteten Ablesungsdifferenzen B scheinen von Tag zu Tag in der Hauptsache einen Gang mit der allmählich absinkenden Temperatur zu zeigen. Durch Bildung von Tagesmitteln der Temperatur und der Werte B für die acht Tage vom 6. bis 9. und vom 13. bis 16. Mai findet man einen durchschnittlichen Temperaturkoeffizienten von B: $\Delta B = + 0''{,}87$ für 1^0 C Temperaturzunahme, in guter Übereinstimmung mit dem überschlagsweise aus der ersten Messungsreihe (1934) berechneten Betrage: $\Delta B = + 0''{,}75$. Mit diesem Koeffizienten sind die direkt beobachteten B auf konstante Tagestemperatur reduziert worden (siehe B_0). Dabei habe ich mir erlaubt, die drei ersten Werte von B am 13. Mai und ebenso die zwei ersten am 14. Mai, die offensichtlich jedesmal durch einen Ablesefehler von 1″ bei der Trägerlibelle entstellt sind, um diesen Betrag zu verbessern; jedoch wurden später, um kein zweifelhaftes Element in das Gesamtergebnis hineinzubringen, die Einzelresultate vom 11., 13. und 14. Mai nicht in die definitive Tageskurve bzw. die Schlußausgleichung der beiden kombinierten Reihen mit einbezogen.

Die einzelnen Werte $B - R$ und $B_0 - R$ der Abweichungen der Ablesungsdifferenz der Libellen vom einfachen linearen Gang mit der Zeit, deren Vorzeichen sowohl mit als auch ohne Temperaturausgleich erwartungsgemäß überwiegend negativ sind, wurden zum leichteren Überblick der Sternzeit nach in neun Gruppenmittel zusammengezogen, wie die Tabelle 2 zeigt, die zum Vergleich auch die theoretischen Sollwerte, ent-

Tabelle 2.

1935 θ	Differenz Süd—Nord $B-R$	B_0-R	Sollwert ($v=400$ km/sec)	Anzahl
22^h1	0″,00	0″,00	0″,00	12
0,1	+ 0,01	— 0,04	+ 0,02	10
2,1	— 0,03	— 0,11	+ 0,02	12
4,1	— 0,12	— 0,24	— 0,03	12
6,1	— 0,16	— 0,35	— 0,10	10
8,1	— 0,05	— 0,27	— 0,14	10
10,1	+ 0,00	— 0,24	— 0,14	10
12,2	+ 0,04	— 0,15	— 0,11	10
14,1	+ 0,03	— 0,03	— 0,08	9

sprechend den Annahmen: $A = 75^0$, $D = +40^0$, $v = 400$ km/sec, für Richtung und Größe der „absoluten" Translation der Erde[1]), enthält.

Fig. 1 gibt diese Tagesschwankungen der Ablesungsdifferenz zusammen mit der theoretischen Schwankung außerdem auch in graphischer Darstellung wieder (die Punkte stellen die $B-R$, die Kreise die B_0-R,

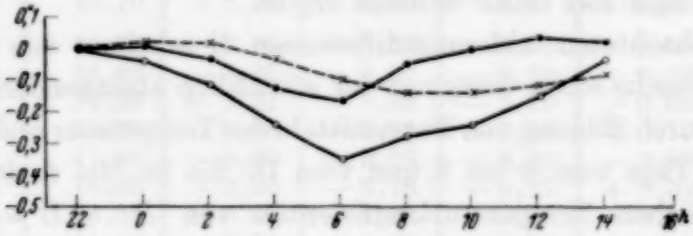


Fig. 1.

die Kreuze die Sollwerte dar). Man erkennt daraus zunächst unmittelbar, *daß auch bei diesen neuen Beobachtungsergebnissen zum mindesten dem Sinne nach Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussetzungen besteht.*

Zu einer genaueren Vergleichung wurden endlich die unter Einführung eines Temperaturkoeffizienten erhaltenen Werte B_0-R der beiden Messungsreihen von 1934 und 1935 vereinigt und gemeinsam einer rechnerischen Ausgleichung gemäß der früher gegebenen Formel für die Tagesschwankung der Ablesungsdifferenz[2]) unterzogen, die zur Ableitung der Elemente der „absoluten" Translation der Erde führt. Dabei sind aus der zweiten Reihe die B_0-R für die drei Tage 11., 13., 14. Mai 1935, wie oben erwähnt, wegen eines in ihnen vermutlich auftretenden Ablesefehlers, ausgeschlossen worden. In der Tabelle 3 sind die Gruppenmittel der B_0-R für 1934 und der (B_0-R) für die verkürzte Beobachtungsreihe von 1935, nach der Sternzeit geordnet, zusammengestellt.

[1]) A. a. O., S. 52. — [2]) A. a. O., S. 50.

Tabelle 3.

1934 σ	Differenz S−N $B_0 - R$	Ausgleichung	Anzahl	1935 σ	Differenz S−N $(B_0 - R)$	Ausgleichung	Anzahl
22^h9	+ 0″,01	+ 0″,01	18	22^h1	0″,00	+ 0″,02	8
0,9	+ 0,02	+ 0,00	17	0,1	− 0,04	+ 0,01	7
3,0	− 0,03	− 0,04	19	2,1	− 0,03	− 0,01	8
4,8	− 0,11	− 0,13	18	4,1	− 0,15	− 0,09	8
6,7	− 0,17	− 0,24	16	6,1	− 0,31	− 0,21	8
9,7	− 0,42	− 0,26	6	8,1	− 0,19	− 0,28	8
12,9	− 0,08	− 0,03	11	10,1	− 0,15	− 0,24	8
				12,1	− 0,02	− 0,09	8
				14,0	+ 0,11	+ 0,06	7

Die Ausgleichung dieser Zahlen in zwei Teilen, getrennt nach dem ganztägigen und dem halbtägigen Gliede der Formel, ergibt die folgenden

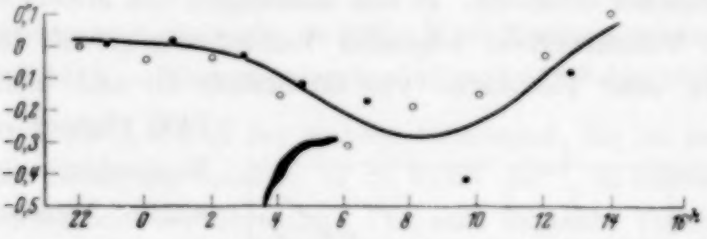


Fig. 2.

Werte für die Koordinaten des Zielpunktes und die Größe der „absoluten" Translationsbewegung der Erde und für ihre mittleren Fehler:

$$A = 63^0 \pm 7^0; \quad D = +41^0 \pm 12^0; \quad v = 623 \pm 71 \text{ km/sec},$$

während die bisher angenommenen Beträge waren:

$$A = 75^0; \quad D = +40^0; \quad v = 400 \text{ km/sec}.$$

Also *auch in quantitativer Beziehung werden die hypothetischen Werte genügend bestätigt*, womit der Zweck der Kontrollbeobachtungen vollständig erfüllt erscheint.

Zum Schluß sind in Fig. 2 noch die Beträge der $B_0 - R$ für 1934 (Punkte), der $(B_0 - R)$ für 1935 (Kreise) und die Ausgleichungskurve aufgezeichnet.

Sternwarte *Berlin-Babelsberg*, September 1935.

Der Magnetostriktionsvolumeneffekt von Nickel und Magnetit.

Von **M. Kornetzki** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1935.)

Messung des Magnetostriktionsvolumeneffekts verschiedener Nickelsorten. Vergleich des erwarteten Verlaufs der thermischen Dehnung mit vorliegenden Messungen. Der Volumeneffekt von Magnetit.

Bereits in einer früheren Arbeit[1]) wurde angegeben, welche Schlüsse sich aus der Volumenmagnetostriktion eines Materials ziehen lassen. Dort wurde auch darauf hingewiesen, daß der Volumeneffekt von Nickel zurzeit noch recht unsicher erscheint. In den Messungen von Masiyama[2]) findet sich für den Volumeneffekt folgender Verlauf angegeben: Das Volumen nimmt bis zu einer Feldstärke von 50 Ørstedt ab und bleibt dann bis 1400 Ørstedt (Grenze der Messungen von Masiyama) konstant. Dieser Verlauf erscheint aus Gründen, auf die weiter unten eingegangen werden soll, sehr merkwürdig. Der Volumeneffekt wurde deshalb an verschiedenen Nickelsorten nachgemessen.

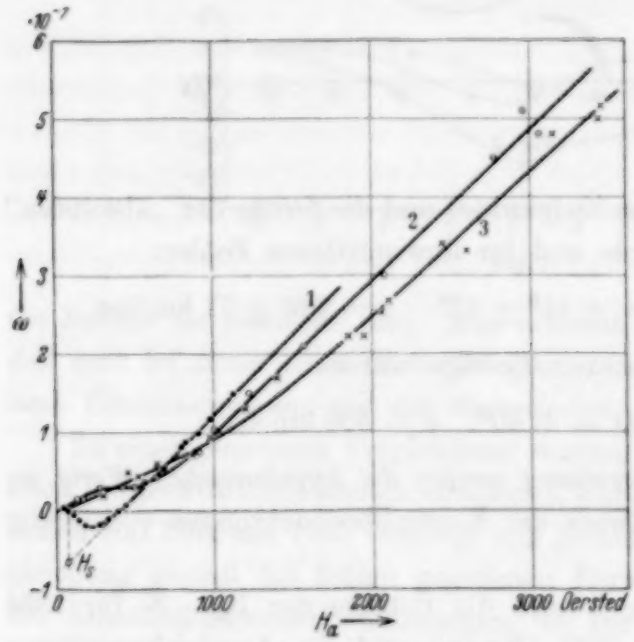


Fig. 1. Volumeneffekt von Nickel.
1 Nickel von Heraeus, geglüht.
2 Handelsnickel, geglüht.
3 Handelsnickel, ungeglüht.

Die Messung geschah nach der üblichen Dilatometermethode. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt. Kurve 1 zeigt den Volumeneffekt eines Ellipsoids aus vakuumgeschmolzenem Nickel von der Firma Heraeus. Die Verunreinigungen betragen nach Angabe der Firma etwa 0,5% Mangan. Das Ellipsoid hatte eine Länge von 150 mm und einen Durchmesser von

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **87**, 547, 1934; M. Kornetzki, ebenda S. 560. — [2]) Y. Masiyama, Sci. Rep. Tok. Univ. **20**, 574, 1931.

10 mm und wurde vor der Messung zwei Stunden bei 1000 bis 1050° C in Wasserstoff geglüht. Das Scherungsfeld des Ellipsoids betrug bei Sättigung 70 Ørstedt. Die Meßempfindlichkeit war 1 Skt. $= 7{,}45 \cdot 10^{-9}$ relative Volumenänderung.

Das Volumen steigt bei kleinen Feldstärken zunächst geringfügig an bis etwa auf $0{,}05 \cdot 10^{-7}$, dann setzt ein Abfall ein bis auf $-0{,}2 \cdot 10^{-7}$. Oberhalb der technischen Sättigungsfeldstärke (400 Ørstedt) steigt das Volumen linear mit dem Feld an; die Steilheit beträgt $2 \cdot 10^{-10}$ 1/Ørstedt. Die Deutung dieses Verlaufs ist auf Grund der früheren Überlegungen klar. Der erste Anstieg wird durch den Formeffekt verursacht. Dieser ergibt sich für den Fall der Sättigung auf Grund der Formel

$$\omega_F = \frac{1}{2} I_s^2 N \frac{1}{k}$$

(I_s = Sättigungsmagnetisierung = 500, N = Entmagnetisierungsfaktor = 0,14, k = Kompressionsmodul $\sim 2 \cdot 10^{12}$ dyn/cm²)

zu $\simeq 0{,}1 \cdot 10^{-7}$, für den Fall der wahren Remanenz, die bei reinem Nickel etwa 75% der Sättigung beträgt, zu $\simeq 0{,}055 \cdot 10^{-7}$, in hinreichend guter Übereinstimmung mit der Messung. Die nun folgende Volumenabnahme rührt von den Drehprozessen her. Der Kristalleffekt beträgt $-0{,}7 \cdot 10^{-7}$.

Der lineare Anstieg oberhalb 400 Ørstedt, der von einem Zuwachs der spontanen Magnetisierung herrührt, steht ganz im Gegensatz zu den Messungen von Masiyama. Ein Grund für diese Abweichung kann zunächst nicht angegeben werden[1]).

Die Kurven 2 und 3 wurden an handelsüblichem Nickel aufgenommen. Es sind ältere Messungen mit geringerer Genauigkeit; die Empfindlichkeit betrug nur 1 Skt. $= 10^{-7}$ relative Volumenänderung. Die Nickelellipsoide hatten eine Länge von 100 mm und einen Durchmesser von 7,7 mm, also ein Scherungsfeld von 85 Ørstedt. Ein Ellipsoid (Kurve 2) wurde wie das oben erwähnte Ellipsoid geglüht, während das andere (Kurve 3) ungeglüht gemessen wurde. Die Kurven zeigen nur positive Volumenänderungen an und werden wie die Kurve 1 bei hohen Feldern geradlinig. Die Endsteilheit ist unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung mit der der Kurve 1. Der Fortfall des Minimums wird durch folgende Erklärung verständlich: Bei dem verspannten Material laufen die Drehprozesse erst bei höherer Feldstärke ab, die durch die Dreh-

[1]) Wie mir Herr Dr. v. Auwers mitteilte, hat er bei Messungen des Volumeneffekts von Nickel ebenfalls den Volumenanstieg im Betrage von $2 \cdot 10^{-10}$ 1/Ørstedt gefunden.

prozesse bedingte Volumenabnahme wird also auf einen größeren Feldstärkebereich verschmiert und von der durch das Anwachsen der spontanen Magnetisierung bedingten Volumenzunahme verdeckt.

Aus dem Anstieg des Volumens bei hohen Feldern ergibt sich auf Grund der Gleichung

$$\frac{\partial \omega}{\partial H} = -\frac{\partial J}{\partial p}$$

(p = hydrostatischer Druck)

eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit wachsendem Druck. Die Abnahme sollte den Wert $\partial J/\partial p = -2 \cdot 10^{-4}$ Gauß/Atm. haben. Leider liegen bis jetzt noch keine Messungen vor, die einen Vergleich gestatten[1]). Auf Grund der Meßergebnisse von Masiyama müßte diese Abnahme der Magnetisierung mit dem Druck fehlen.

Eine Prüfungsmöglichkeit ergibt sich aus dem Temperaturverlauf der thermischen Dehnung von Nickel. Wenn mit einem Anwachsen der spontanen Magnetisierung eine Volumenzunahme verbunden ist, sollte der thermische Dehnungskoeffizient eine Anomalie zeigen, derart, daß sich über den üblichen schwach ansteigenden Verlauf eine durch den Temperaturgang der spontanen Magnetisierung bedingte Abnahme überlagert, die mit wachsender Temperatur zunächst langsam größer wird und dann beim Curie-Punkt schnell auf Null geht. Der Temperaturkoeffizient sollte also in Analogie zu dem des Indilatansstahles etwa einen Verlauf haben, wie ihn Fig. 2 zeigt. Zum Vergleich liegen die Messungen des Dehnungskoeffizienten von Uffelmann[2]) und neuerdings von Williams[3]) vor. Während die Uffelmannschen Messungen starke Schwankungen zeigen, so daß ein Vergleich kaum möglich ist, ergeben die Messungen von Williams einen Verlauf, der dem erwarteten gerade entgegengesetzt ist. Williams' Kurve sieht etwa so aus wie die der Fig. 2, wenn man sie um die Gerade AB nach oben klappt. Es ergibt sich hier ein Widerspruch, der zunächst noch nicht aufzuklären ist. Der Widerspruch besteht aber auch mit den Messungen von Masiyama, denn nach diesen sollte überhaupt keine Anomalie des

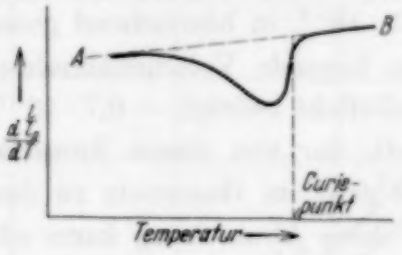


Fig. 2. Theoretischer Verlauf des thermischen Dehnungskoeffizienten von Nickel.

[1]) Die Messungen von R. L. Steinberger (Physics **4**, 153, 1933) reichen nur bis 100 Ørstedt, außerdem ist seine Meßgenauigkeit zu gering. — [2]) F. L. Uffelmann, Phil. Mag. (7) **10**, 633, 1930, Nr. 65. — [3]) C. Williams, Phys. Rev. **45**, 741, 1934 und **46**, 1011, 1934.

Dehnungskoeffizienten auftreten. Es bleibt noch die Möglichkeit übrig, daß der Volumeneffekt bei höheren Temperaturen sein Vorzeichen wechselt.

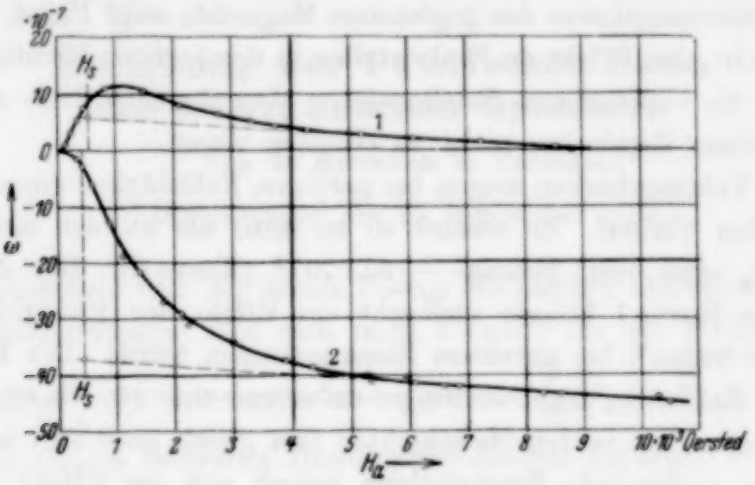


Fig. 3. Volumeneffekt von Magnetit.

In der oben erwähnten Arbeit wurde hervorgehoben, daß alle bisher untersuchten Legierungen des Eisen-Nickel-Kobalt-Systems bei hohen Feldern einen Anstieg des Volumens mit dem Feld zeigen. Es erhebt sich nun die Frage, ob dieser Zuwachs eine allgemeine Eigenschaft der ferromagnetischen Stoffe ist, oder ob es auch Materialien gibt, bei denen eine Volumenabnahme bei hohen Feldern auftritt. Zur Beantwortung dieser Frage wurde der Volumeneffekt einiger anderer ferromagnetischer Stoffe gemessen, und es ergab sich, daß bei Magnetit diese Volumenabnahme eintritt (siehe Fig. 3). Kurve 1 stellt die Ergebnisse an natürlichem Magnetit aus Kirunavara dar. Verwendung fand ein zylindrisches Stück von 23 mm Länge und 7,5 mm Durchmesser mit stark abgerundeten Kanten, das jedoch einige Einsprengungen anderer Mineralien enthielt. Das Scherungsfeld kann auf Grund der Form nicht genau angegeben werden; für ein Ellipsoid mit gleichem Dimensionsverhältnis würde es 530 Ørstedt betragen. Kurve 2 wurde an gegossenem Magnetit gemessen, wie er als Elektrodenmaterial

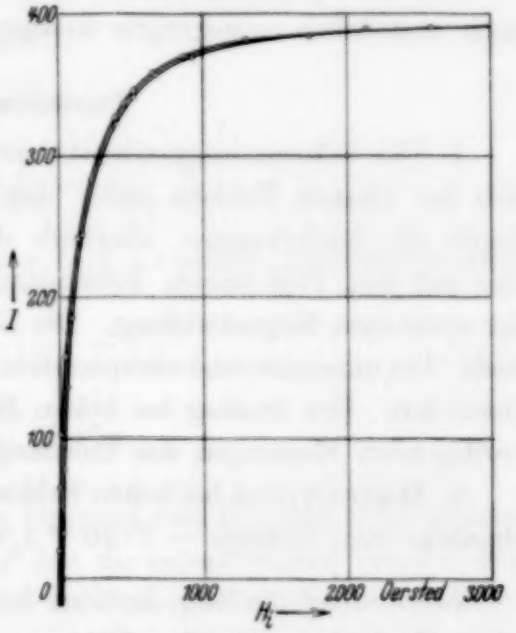


Fig. 4. Magnetisierungskurve des Magnetits.

Verwendung findet. Das Stück war ein angenähertes Ellipsoid von 23 mm Länge und 6,5 mm Durchmesser. Das Scherungsfeld betrug 430 Ørstedt. Die Magnetisierungskurve des gegossenen Magnetits zeigt Fig. 4. Es wurde noch versucht, den Effekt an Einkristallen in der leichten Richtung ([111]) zu messen, die vorhandenen Stücke wiesen aber sämtlich Risse auf, so daß reproduzierbare Ergebnisse nicht zu erhalten waren.

Beide Volumenkurven zeigen bei geringen Feldstärken einen erheblich abweichenden Verlauf. Es scheint so zu sein, als ob der Kristalleffekt negativ ist, etwa vom Betrage $-37 \cdot 10^{-7}$ (Kurve 2). Der anfängliche Anstieg der Kurve 1 könnte vielleicht ein Effekt der Inversionsprozesse sein, wie er früher[1]) bei unreinem Eisen gefunden wurde. Der Formeffekt kommt als Erklärung nicht in Frage, da er nur $0{,}5 \cdot 10^{-7}$ betragen kann, und er übrigens bei beiden Meßobjekten fast gleich groß sein müßte. Da für die hier vorliegende Fragestellung jedoch nur der Effekt bei hohen Feldern von Bedeutung ist, wurde auf die Abweichung bei kleinen Feldern experimentell nicht näher eingegangen. Bei hohen Feldern zeigen beide Kurven die lineare Volumenabnahme vom Betrage $-7 \cdot 10^{-11}$ 1/Ørstedt.

Auf die Bedeutung des Volumeneffektes wird in einer späteren Arbeit noch ausführlich eingegangen werden.

Zusammenfassung.

1. Die Volumenmagnetostriktion von Nickel wird gemessen. Es zeigt sich bei kleinen Feldern außer dem Formeffekt eine Volumenabnahme durch die Drehprozesse, oberhalb der technischen Sättigungsfeldstärke eine mit dem Feld lineare Volumenzunahme auf Grund eines Anwachsens der spontanen Magnetisierung. Die Größe des Anstiegs ist $2 \cdot 10^{-10}$ 1/Ørstedt. Bei unreinem oder verspanntem Nickel fällt der anfängliche Volumenabfall fort. Der Anstieg bei hohen Feldern steht im Widerspruch zu den vorliegenden Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

2. Magnetit zeigt bei hohen Feldern eine mit dem Feld lineare Volumenabnahme vom Betrage $-7 \cdot 10^{-11}$ 1/Ørstedt.

Berlin-Charlottenburg, Institut für theoretische Physik an der Technischen Hochschule, Oktober 1934.

[1]) M. Kornetzki, l. c.

Herleitung der Paulischen Form des Laplaceschen Operators.

Von **H. Hermann** in Tübingen.

(Eingegangen am 25. September 1935.)

Der azimutale und der zonale Posten des Laplace-Operators in sphärischen Polarkoordinaten läßt sich nach Pauli[1]) für die Wellenmechanik zusammenfassen in einem besonderen Operator $\frac{1}{r^2}\,\Omega$, wo Ω den geometrischen Faktor eines iterierten Drehimpulsmoments darstellt:

$$P_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial_z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right);$$

entsprechend P_y, P_z;

$$P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2;$$

$$P^2 u = -\hbar^2 \Omega u^2).$$

1. Da man auch schreiben kann

$$P_x u = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial\, y\, u}{\partial z} - \frac{\partial\, z\, u}{\partial y}\right),$$

so ist ersichtlich, daß mit $\mathfrak{r} = \mathfrak{i}x + \mathfrak{j}y + \mathfrak{k}z$; $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$, $\mathfrak{k}$ rechtw. Einheitsvektoren;

$$\nabla = \mathfrak{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{k}\frac{\partial}{\partial z},$$

$$P u = \frac{\hbar}{i}\,[\nabla \mathfrak{r}]\,u$$

ist. Bei der Iteration $P_x\,(P_x u)$ ist der Operand von P_x nicht mehr gemeinsam, sondern jede Komponente von P hat die entsprechende von Pu zum Operanden. Die iterierte Operation ist somit darstellbar als skalare Multiplikation zweier Vektoren, nämlich

$$P^2 u = -\hbar^2\,\overline{[\nabla \mathfrak{r}]\,\overline{[\nabla \mathfrak{r}]\,u}},$$

---

[1]) W. Pauli, Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik, Handb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. XXIV/1, S. 125, 1933. — [2]) $\hbar$ ist das elementare Wirkungsquant geteilt durch 2π. Eine passende Leseweise für dieses Symbol ist die Silbe hirk.

wo die Nabla-Operatoren auf die überstrichenen Größen wirken[1]), und es ist zu beweisen, daß

$$\frac{P^2}{\hbar^2}u = -r^2\nabla^2 u + r\frac{\partial^2 ru}{\partial r^2} = -r^2\Delta u + 2r\frac{\partial u}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}.$$

Man hat

$$\overline{[\nabla\mathfrak{r}][\nabla\mathfrak{r}]}u = \overline{\nabla[\mathfrak{r}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{r}u]} = \overline{\nabla\left[\mathfrak{r}\left\{u\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{r} - [\mathfrak{r}\nabla u]\right\}\right]} = \overline{\nabla\left[\mathfrak{r}[\mathfrak{r}\nabla u]\right]}$$
$$= \overline{\nabla\left\{\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}\nabla u - \mathfrak{r}^2\nabla u\right\}} = 3\mathfrak{r}\nabla u + \mathfrak{r}\overline{\nabla\mathfrak{r}\nabla u} - \mathfrak{r}^2\nabla^2 u - 2\mathfrak{r}\nabla u$$
$$= \mathfrak{r}\nabla u + \mathfrak{r}\left\{\mathfrak{r}\overline{\nabla\cdot\nabla u} + [\mathfrak{r}\,\mathrm{rot}\,\nabla u] + \overline{\nabla u}\nabla\cdot\mathfrak{r} + [\overline{\nabla u}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{r}]\right\} - \mathfrak{r}^2\nabla^2 u$$
$$= 2\mathfrak{r}\nabla u + \mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}\nabla\cdot\nabla u - \mathfrak{r}^2\Delta u.$$

Andererseits ist

$$r\frac{\partial u}{\partial r} = r\frac{\mathfrak{r}}{r}\nabla u = \mathfrak{r}\nabla u; \quad r^2\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = r^2\frac{\mathfrak{r}}{r}\overline{\nabla\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\overline{\nabla u}\right)}$$
$$= \mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}\nabla\cdot\nabla u + \underbrace{\mathfrak{r}(\nabla u)\nabla\cdot\mathfrak{r}}_{=0}$$

oder auch

$$r\frac{\partial ru}{\partial r} = \mathfrak{r}\nabla\mathfrak{r}u = \mathfrak{r}(u\nabla r + r\nabla u) = r(u + \mathfrak{r}\nabla u),$$

$$r\frac{\partial^2 ru}{\partial r^2} = \mathfrak{r}\nabla u + \mathfrak{r}\overline{\nabla\mathfrak{r}\nabla u}$$
$$= \mathfrak{r}\left\{\nabla u + \mathfrak{r}\overline{\nabla\cdot\nabla u} + [\mathfrak{r}\,\mathrm{rot}\,\nabla u] + (\nabla u)\nabla\cdot\mathfrak{r} + [\nabla\mathfrak{r}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{r}]\right\}$$
$$= \mathfrak{r}\left\{\nabla u + \mathfrak{r}\overline{\nabla\cdot\nabla u} + (\nabla u)\nabla\cdot\mathfrak{r}\right\} = 2\mathfrak{r}\nabla u + \mathfrak{r}\cdot\overline{\nabla\cdot\nabla u},$$

was zu zeigen war.

2. Der kartesische Ausdruck

$$P_x^2 u = -\hbar^2\left(z^2\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - 2yz\frac{\partial^2 u}{\partial y\,\partial z} - y^2\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - z\frac{\partial u}{\partial z} - y\frac{\partial u}{\partial y}\right)$$

ergibt

$$P^2 u = \hbar^2\left(-\mathfrak{r}^2\Delta u + x^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \cdots + 2yz\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial z} + \cdots - 2\mathfrak{r}\nabla u\right),$$

wovon die mittleren Glieder dem in kartesische Koordinaten umgeschriebenen Ausdruck $\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}\overline{\nabla\cdot\nabla u}$ gleich sind.

---

[1]) Schreibweise nach Diesselhorst in Graetz, Handb. d. El. IV, S. 1143, 1920. Unterstreichen bedeutet, wie Komez bei anderen, Konstanz bei der Differentiation. Die für die Entwicklungen erforderlichen Identitäten findet man im Formelheft zu Spielrein, Lehrb. d. Vektorrechnung (2. Aufl. 1926) mit den Nummern 108, 109, 115, 135, 718, 719, 836; die vier ersten auch bei Diesselhorst, S. 1146 bis 1148 als 32a, 40, 44, 49f. Eine kurze Herleitung des Schwerpunktsatzes der Wellenmechanik durch den Verfasser mit Affinorrechnung erscheint in den diesjährigen (nicht alljährlichen) Mitteilungen des math.-nat. Vereins in Württemberg, Stuttgart, Kohlhammer, 1935.

Bemerkung über die neue Auffassung der kritischen Erscheinungen.

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

(Eingegangen am 30. September 1935.)

Die von Lad. Natanson, G. Gouy, E. Mathias u. a. als eine Folge der Stoffverunreinigung erwähnte Erklärung der Verschwommenheit des kritischen Gebietes ist mit der neuen Theorie verträglich.

Herr Professor Ladislas Natanson in Krakau hat mich durch einen äußerst interessanten und freundlichen Brief darauf aufmerksam gemacht, daß das Auftreten des *kritischen Gebietes*[1]) sich mit dem durch die berühmten Arbeiten von Ramsay, Young, Mathias u. a. für *reine* Stoffe scharf nachweisbaren kritischen Zustands*punkt* in Einklang bringen läßt, falls man mit Gouy, Mathias u. a. berücksichtigt, daß die Verschwommenheit des kritischen Zustandes durch die unvermeidlichen Verunreinigungen der Stoffe verursacht werden kann und daß sogar Helium gemäß den bekannten Untersuchungen von Keesom und Wolfke wahrscheinlich eine Mischung von zwei allotropischen Modifikationen darstellt[2]).

Bei dieser Gelegenheit ist aber zu bemerken, daß auch gemäß der Natansonschen Erklärung — sofern vollkommen reine Stoffe nur theoretische Fiktionen sind — der *scharfe* kritische *Punkt* ebenfalls nur einen theoretischen für wirkliche Körper nichtrealisierbaren Zustand darstellt, und hiermit nur dem *unscharf*begrenzten kritischen *Gebiet* eine physikalische Realität zukommt. Übrigens *läßt sich auch der kritische Punkt reeller Stoffe nur als ein konventioneller Zustand definieren*[3]).

---

[1]) W. Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung VI. Das kritische Gebiet bei Helium, ZS. f. Phys. **95**, 253, 1935. — [2]) Neuerdings hat auch E. F. Burton (Nature **135**, 265, 1935) bei 2,2° K die Verwandlung des He I in He II beobachtet. — [3]) Vgl. z. B. W. Jacyna, ZS. f. Phys. **58**, 436, 1929.

Freilich ist es für unsere Theorie gleichgültig, in welcher Weise (als Folge der Wirkung der Beimischung, innerer Hemmung, Viskosität u. dgl.) das Auftreten des kritischen Gebietes erklärt und behandelt werden kann. Obwohl die Frage nach den *Ursachen* der beobachteten Erscheinungen im allgemeinen für die von uns entwickelte Theorie keine wesentliche Rolle spielt, so muß ich doch betonen, daß die bei der Mathias-Natansonschen Erklärung gemeinte harmonische Synthese der wertvollsten Folgerungen von Ein- und Zweiphasenvorstellungen nur auf Grund der neuen thermodynamischen Zustandsgleichungstheorie möglich ist.

Leningrad, September 1935.

Einwirkung von Röntgen- und γ-Strahlen auf piezoelektrische Kristalle.

Von **F. Seidl** und **E. Huber** in Wien.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1935.)

Die Untersuchungen wurden an Quarz- und Seignettesalzkristallen ausgeführt. Die Bestrahlung derselben mit Röntgen- und γ-Strahlen ergab Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit im Sinne einer Zunahme, während die Einwirkung der Strahlung auf die Piezokonstante sich nicht immer im gleichen Sinne auswirkte. Seignettesalz erhielt durch γ-Strahlung eine Gelbfärbung.

Einleitung. Die verschiedenartigen Resultate, welche die bisherigen Untersuchungen hinsichtlich der Beeinflussung der Piezokonstante durch radioaktive oder Röntgenbestrahlung ergaben[1]), machen eine Fortsetzung der Versuche notwendig. Als Untersuchungsmaterial wurde diesmal Seignettesalz gewählt. Außer der Veränderung der Piezokonstante wurde auch noch die Leitfähigkeitsänderung durch kurzwellige Bestrahlung beobachtet. Seignettesalzkristalle, die längere Zeit der radioaktiven Bestrahlung ausgesetzt waren, zeigten eine Gelbfärbung.

Meßanordnung. Das gewählte Untersuchungsmaterial verlangt eine besonders sorgfältige Behandlung, um vergleichbare Resultate zu erhalten. Da seine piezoelektrische Empfindlichkeit groß ist, wurde ein Apparat konstruiert, der eine gut reproduzierbare Druckverteilung auf den Kristall bewirkt. Seine Funktion ist aus den nachstehenden Fig. 1 und 2[2]) zu erkennen.

Das Gewicht, das auf den Belastungsteller (1) gelegt wird, drückt durch die Spindel (2) auf den Kristall K. Eine Stellschraube (5) zur Einstellung der Entlastungsfeder (4) ermöglicht es, die in den gewellten Membranen (3) elastisch aufsitzende Spindel so lange zu heben, bis die Marke zur Höheneinstellung (6) nicht mehr aufsitzt. Dadurch wird die Belastung des Kristalls durch das Gewicht der Spindel vermieden. Der Gegenstift zur Spindel (7), auf welcher der Kristall aufruht, kann mit der Schraube (8) in der Höhe verstellt werden. Stellschraube (9) dient zur Einstellung der Achsenparallelität zwischen Druckspindel und Gegenstift, Stellschraube (10) zur Einstellung der Achsenkoinzidenz zwischen diesen. Da die gewellten Membranen nicht genügend elastisch waren, wurden sie durch zwei um 45^0

[1]) J. Laimböck, Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 221a, 1928; F. Seidl, ebenda Nr. 325, 1933; J. Bärisch, Ann. d. Phys. **21**, 8, 1935. — [2]) Herrn Ing. Deschmann danken wir bestens für seine Beratung bei Ausführung der Konstruktion des Piezoapparates.

zueinander gedrehte Kreuze (Fig. 1a), ersetzt, deren einzelne Arme durch Nuten an einer Querbewegung zur Längsrichtung behindert wurden. Die Zuführungen (11) zu den Elektroden waren mit Bernstein isoliert. Die dem Druck ausgesetzten Kristallflächen wurden mit gekörnten Metallplatten (12) belegt, um den Angriffspunkt der Spindel festzulegen.

Als Meßinstrument diente ein Quadrantenelektrometer, dessen Empfindlichkeit durch entsprechend gewählte Nadelspannung oder parallel geschaltete Kapazität zweckmäßig geändert wurde.

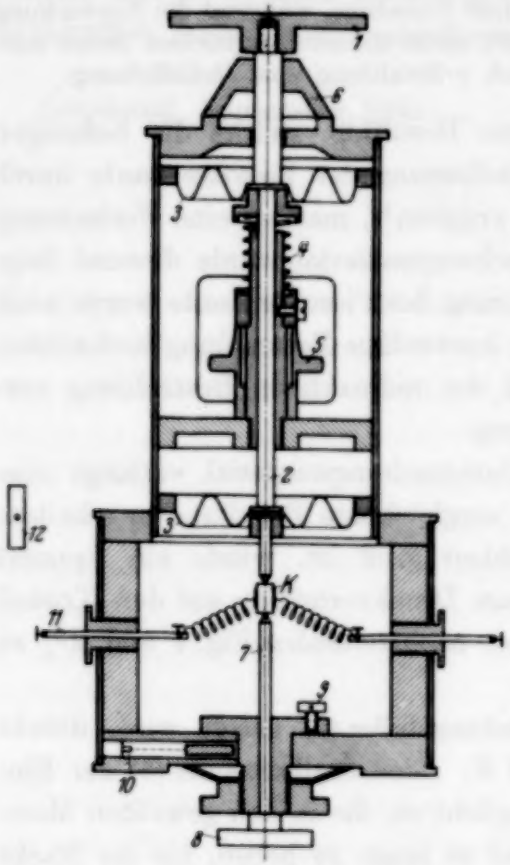


Fig. 1.

Um die Messung der Piezokonstante und der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichen Versuchsbedingungen ausführen zu können, wurde für sämtliche Beobachtungen der Piezoapparat Fig. 1 verwendet. Selbstverständlich wurde der Kristall bei den Leitfähigkeitsmessungen gänzlich entlastet, was bei geschlossenem Apparat durch Verdrehung der Schraube (5) möglich war. Zur Vermeidung elektrischer Einflüsse

Fig. 1a.

von außen waren der Apparat, das Meßinstrument und ihre Zuleitungen mit geerdeten Hüllen umgeben. Die Isolation der gesamten Anordnung zeigte Fehler, die kleiner waren als $5 \cdot 10^{-3}$ Volt/min.

Die Bestrahlung mit X-Strahlen[1]) erfolgte mit einem Röntgentherapierohr, das an eine Villard-Schaltung angeschlossen war und die Menge der verwendeten Strahlung wurde mit dem Dosismesser nach S. Strauß, dem Mekapion, gemessen.

[1]) Herrn Dr. G. Spiegler danken wir bestens für die Ermöglichung der Röntgenbestrahlung.

Zur radioaktiven Bestrahlung[1]) wurden zwei verschiedene Präparate von 84 und 73 mg Radiumhalogenid verwendet.

Kristallzüchtung. Die zur Untersuchung verwendeten Seignettesalzkristalle wurden aus gesättigter Lösung gezüchtet. Da die Verdunstung bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck zu rasch und ungleichmäßig vor sich geht, um fehlerfreie Kristalle zu erhalten, wurde folgende Anordnung aufgestellt. Ein Exsikkator, der in einem Thermostat mit Temperaturregelung (bis zu 1° C Genauigkeit) eingebaut war, wurde dauernd durch eine Wasserstrahlpumpe evakuiert. Die abdampfende Lösung wurde in einer Luftfalle mit flüssiger Luftkühlung zur Kondensation gebracht und so gleichzeitig ein Vordringen des Wasserdampfes aus der Wasserstrahlpumpe verhindert[2]). Eine zweite Methode nach Kobeko und Kurtschatow[3]) verwendet die Hygroskopie der Schwefelsäure zur langsamen

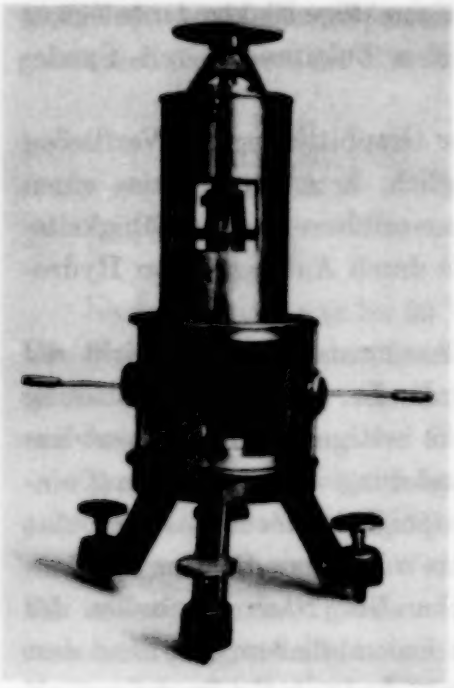


Fig. 2. Piezoapparat.

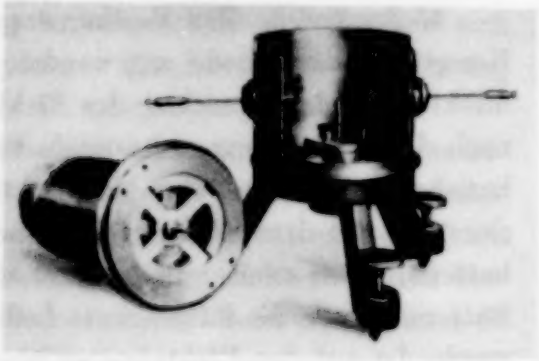


Fig. 2a.

und gleichmäßigen Kristallisation aus der gesättigten Lösung. Im Exsikkator, der in einem Thermostat mit elektrischer Heizung und Temperaturregelung bis 0,1° C Genauigkeit stand, war Schwefelsäure eingefüllt, und darüber stand eine Schale mit der Lösung. Bei 24° C bildeten sich im Laufe von einigen Tagen, wenn keine Erschütterungen störten, wasserklare, schöne Kristalle von einigen cm³ Rauminhalt aus. Die fehlerfreien Kristalle

---

[1]) Herrn Prof. K. Przibram danken wir bestens für die Vornahme der radioaktiven Bestrahlung. — [2]) Herrn Prof. Scherrer danken wir bestens für seine diesbezüglichen Ratschläge. — [3]) P. Kobeko u. J. Kurtschatow, ZS. f. Phys. **66**, 192, 1930.

wurden mit einem feuchten Faden geschnitten und auf feuchtem mattierten Glas zu Platten geschliffen. Zum Teil wurden die Versuche auch mit Platten der Firma Neufeldt & Kuhnke in Kiel durchgeführt. Die Flächen senkrecht zur a-Achse wurden mit Elektroden belegt. Stanniolelektroden, die mit gesättigter Lösung auf den Kristall aufgebracht waren, lieferten anfänglich schöne Resultate, doch nach einigen Wochen wurde die metallische Belegung vom Seignettesalz zersetzt. Diese Beobachtung führte zur Verwendung von kolloidalem Graphit (Hydrokollag) als Elektrodenbelag. Das Verfließen der Graphitlösung auf der Kristalloberfläche konnte dadurch, daß man sie vorher mit Seignettesalz bis zur Sättigung versetzte, vermieden werden. Auf diese metallisch glänzende gleichmäßige Elektrodenbelegung wurden Kupferplättchen mit darauf gelöteten Zuleitungen mit Syndetikon aufgeklebt.

Da durch entsprechende Präparation der Graphitlösung das Verfließen vermieden werden kann, war es auch möglich, in exakter Weise einen Schutzring für die am Kristallpräparat auszuführenden Leitfähigkeitsmessungen anzubringen, und zwar gleichfalls durch Auftragen von Hydrokollag.

Meßmethoden. Zur Bestimmung der Piezokonstante wurde nicht die Kompensationsmethode angewendet; es wurde die frei werdende Ladung direkt durch den Ausschlag des Elektrometers bestimmt, um die besonders nach der Bestrahlung auftretende Fadenwanderung in die Rechnung einbeziehen zu können. Zur Messung der Leitfähigkeit wurde das Präparat einerseits mit dem Elektrometer, andererseits mit einem Pol der Anodenbatterie, deren zweiter Pol geerdet war, verbunden. Nach Anschalten der Batterie konnte die influenzierte Ladung zur Erde abfließen, und dann erst wurde die auf das Elektrometer überfließende Ladung als Produkt $C \cdot V$ in der Zeit t gemessen. Das Elektrometer wurde nach jeder Messung, die in gemessenen Zeitintervallen vorgenommen wurde, geerdert. Sämtliche Versuchsreihen wurden bei möglichst konstant gehaltener Temperatur in dem Bereich von 20^0 C bis 23^0 C ausgeführt.

Beeinflussung der Piezokonstante des Seignettesalzes durch Röntgen- und γ-Strahlung. Seignettesalz ist seiner chemischen Zusammensetzung nach das Kalium-Natriumsalz der Rechtsweinsäure mit 4 Molekülen Kristallwasser. Wurde es in einem Gefäß mit Natriumtrocknung längere Zeit verschlossen gehalten, so verwandelten sich die oberflächlichen Schichten in eine entwässerte emailartige Schicht. Diese Beobachtung wurde auch in einer Arbeit von Valasek[1]) angegeben und wurde auch von anderen

[1]) J. Valasek, Phys. Rev. **15**, 537, 1920.

erwähnt. Eine geplante Messung der Leitfähigkeit im Hochvakuum mußte aus diesem Grunde unterlassen werden, da sich der Kristall schon nach 24 Stunden mit einer einige Zehntel Millimeter dicken Schicht überzogen hatte. Auch die aufgebrachten Elektroden hielten den Einfluß dieser Austrocknung vom Kristall nicht fern. Um die Änderung der Oberflächenleitung durch die Trocknung zu prüfen, wurde ein aus gesättigter Lösung gezüchteter Kristall von der Form Fig. 3 mit zwei Stanniolmanschetten, die mit konzentrierter Lösung aufgeklebt waren, in ein mit Bernstein isoliertes Leitfähigkeitsgefäß gegeben und mit Natrium getrocknet. Bei 49,5 Volt angelegter Spannung ergaben sich die Werte der Kurve Fig. 4.

Fig. 3.

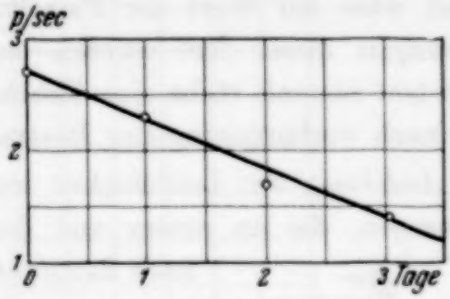


Fig. 4.

Nach 52 Tagen war bei 90 Volt Spannung keine Leitung zu beobachten. Der Kristall wurde aus der Apparatur herausgenommen und erwies sich als leicht brüchig und vollständig dehydriert. Mit Schwefelsäuretrocknung war keine Veränderung der Oberfläche zu sehen.

Der Piezoeffekt des Seignettesalzes zeigte eine starke Temperaturabhängigkeit. Solange Temperaturschwankungen von 0,1° C vorhanden waren, wurde eine starke Wanderung des Elektrometerfadens beobachtet. Die außerordentlich große Abhängigkeit der Meßergebnisse von den Versuchsbedingungen zeigen auch die verschiedenen Resultate, die z. B. Valasek[1]) und Schwartz[2]) angeben. Die Kapazitätsmessungen ergaben eine Bestätigung von Valasek[3]) bezüglich des hohen Wertes und der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. Ein Versuch, durch den festgestellt werden sollte, ob die Piezokonstante eine Änderung erfährt, wenn ein Stromdurchgang durch den Kristall erfolgte, zeigte, daß vor und nach der Leitfähigkeitsmessung der Wert der Piezokonstante von gleicher Größe war.

Bei 20 g Belastung betrug der Elektrometerausschlag als Mittelwert von acht Messungen 70 Skalenteile, und 17 Stunden nach der Messung der Leitfähigkeit wurde bei derselben Belastung die gleiche Anzahl Skalenteile abgelesen.

---

[1]) J. Valasek, Phys. Rev. **17**, 475, 1921. — [2]) E. Schwartz, Elektr. Nachr. Techn. **12**, 1932. — [3]) J. Valasek, Phys. Rev. **19**, 478, 1922.

Nach einer einstündigen Röntgenbestrahlung mit einer Dosis von 8640 r war die Piezokonstante erheblich vergrößert.

Ihre Werte nach

1 Stunde	10 Minuten	. . .	124 p	2 Stunden	19 Minuten	. .	113 p
1 „	16 „	. . .	128 p	21 „	— „	. .	96 p
1 „	28 „	. . .	132 p	28 „	30 „	. .	97 p
1 „	32 „	. . .	128 p	43 „	45 „	. .	78 p

Somit wäre der Wert der Piezokonstante um fast 90% erhöht worden. Messungen dieser Art wurden an mehreren Exemplaren durchgeführt, doch trat niemals mehr eine Erhöhung der piezoelektrischen Empfindlichkeit nach vorhergegangener Bestrahlung auf.

Änderung der Leitfähigkeit an Seignettesalzkristallen. Leitfähigkeitsmessungen, die an einem und demselben noch unbestrahlten Präparat nach Zeitintervallen, die um einen Tag auseinander lagen, gemacht worden sind, ergaben Kurven, wie sie der Fig. 5 zu entnehmen sind.

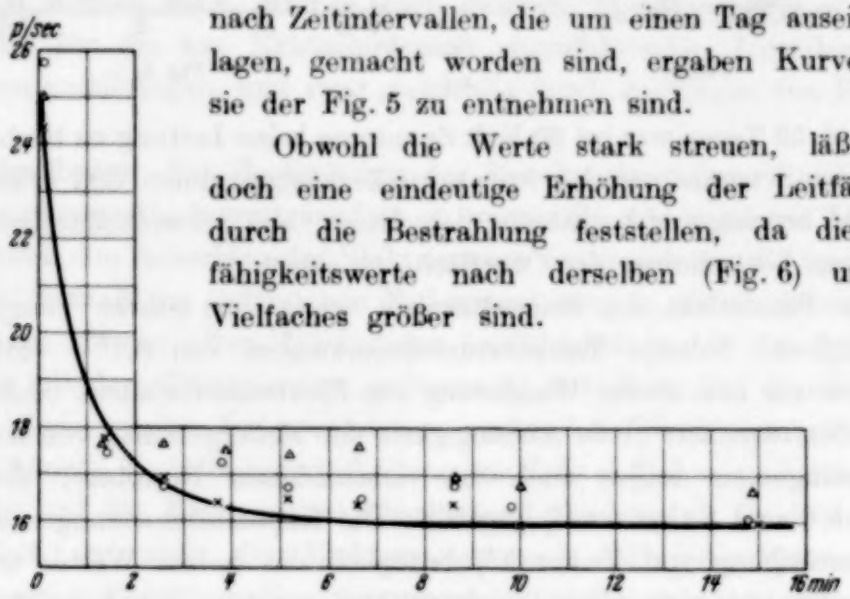


Fig. 5.

Obwohl die Werte stark streuen, läßt sich doch eine eindeutige Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Bestrahlung feststellen, da die Leitfähigkeitswerte nach derselben (Fig. 6) um ein Vielfaches größer sind.

Der Kristall wurde nun durch 48 Stunden mit einem Radiumpräparat von 84 mg bestrahlt. In Fig. 6 stellt Kurve a die Leitfähigkeitswerte vor der Bestrahlung, Kurve b dieselben 6 Stunden und Kurve c 23 Stunden nach Entfernung des Radiumpräparats dar. Das radioaktive Präparat war gekapselt, so daß die Bestrahlung durch γ-Strahlung bewirkt wurde.

Röntgenstrahlen, welche auf ein Kristallpräparat einwirkten, vergrößerten die Leitfähigkeit derart, daß noch 43 Stunden 45 Minuten nach der Bestrahlung, die mit einer Dosis von 8640 r gegeben wurde, eine deutliche Erhöhung zu erkennen war. Bei diesen Messungen wurde Schwefel-

säuretrocknung angewendet. Die Isolationsverhältnisse waren sehr zufriedenstellend. Der Elektrometergang betrug höchstens $3 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Min.

Versuche an Piezoquarzen. Die Bestrahlungsversuche an Quarzen wurden an drei Präparaten durchgeführt, von denen Quarz 1 und 2 schon früher bestrahlt worden sind, doch lag der Zeitpunkt der letzten Bestrahlung

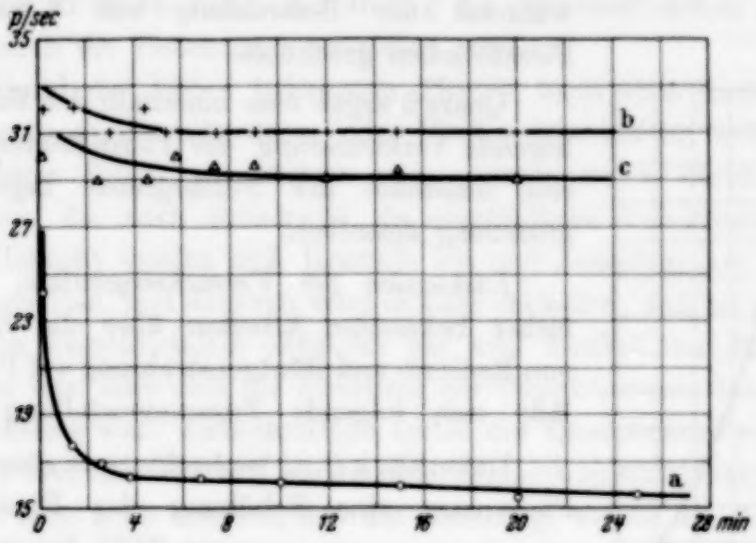


Fig. 6.

mindestens $1^1/_2$ Jahre zurück. Die sichtbare Verfärbung bei 1 war zum Teil, bei 2 aber fast vollständig zurückgegangen. Quarz 3 war neu.

Dimensionen von Quarz 1. . . . $60 \times 14 \times 0{,}9845$ mm³,
Quarz 2. . . . $60 \times 14 \times 1{,}0078$ mm³,
Quarz 3. . . . $60 \times 14 \times 1{,}0029$ mm³.

Als Elektrodenbelegung wurde Hydrokollag verwendet. Die Messung der Ladung bei Belastung von Quarz 1 ergab bei 20 g Belastung 172,5 Skalenteile. Dieses Präparat wurde aus 30 cm Fokusentfernung während 1 Stunde durch 1 mm-Al-Filter bestrahlt. Die Betriebsspannung am Röntgenrohr war 165 kV und die Stromstärke 3 mA. Die mit dem Mekapion gemessene Gesamtstrahlung betrug 2160 r. Der Quarz wurde 15 Minuten nach Beendigung der Bestrahlung in den Curieschen Piezoapparat eingehängt und sobald der Elektrometergang genügend klein war, wurde mit der Messung begonnen.

Der erste gemessene Wert nach 15 Minuten betrug 171 p.

Im Verlauf von 20 Stunden wurden 16 Messungen gemacht, deren Werte zwischen 169 und 173 p lagen. Vergleicht man damit den Wert,

den die Messung in unbestrahltem Zustand lieferte, so kann in diesem Falle von keiner Änderung der Piezokonstante gesprochen werden.

Quarz 2 und Quarz 3 wurden durch 40 Minuten einer aus 19 cm Entfernung entsendeten ungefilterten Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die Gesamtdosis betrug 8640 r, bei einer Röhrenspannung von 165 kV und 3 mA. Die Isolierspalten waren, ebenso wie auch bei den übrigen Präparaten, während der Bestrahlung mit 5 mm dicken Bleiklötzchen geschützt.

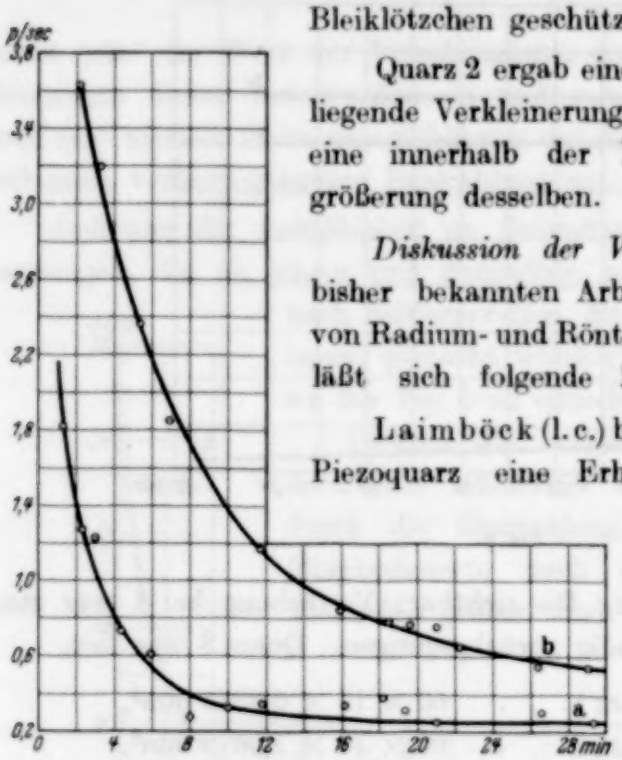


Fig. 7. Kurve a zeigt die Leitfähigkeit vor der Bestrahlung, Kurve b 43 Std. 45 Min. nach der Bestrahlung.

Quarz 2 ergab eine innerhalb der Fehlergrenze liegende Verkleinerung des Piezoeffektes, Quarz 3 eine innerhalb der Fehlergrenze liegende Vergrößerung desselben.

Diskussion der Versuchsergebnisse. Aus den bisher bekannten Arbeiten über die Einwirkung von Radium- und Röntgenstrahlung auf Piezoquarze läßt sich folgende Zusammenstellung angeben.

Laimböck (l. c.) beobachtete an einem einzigen Piezoquarz eine Erhöhung der Piezokonstante um 34 % bei radioaktiver Bestrahlung. Ein zweites Exemplar zeigte keine Erhöhung. Allerdings wird in der Arbeit erwähnt, daß es eine niedrige Piezokonstante besaß und deshalb vielleicht weniger empfindlich war als das erste Exemplar. Hierauf folgten Untersuchungen von Seidl (l. c.), Fröhlich und Hofer. Es gelangten fünf Quarzplatten zur Bestrahlung, die sowohl mit γ-Strahlen als mit Röntgenstrahlen durchgeführt wurde. Dabei zeigten sich geringe Änderungen der Piezokonstante im Sinne einer Zunahme, welche nur von derselben Größe waren wie die bei den Messungen in Betracht kommenden Fehler. Nun wären die Ergebnisse vorliegender Arbeit aufzuzählen. Obwohl mehrere Seignettesalzpräparate zur Untersuchung herangezogen wurden, konnte nur an einem einzigen eine fast 90%ige Erhöhung der Piezokonstante festgestellt werden. Alle übrigen zeigten starke Leitfähigkeitsänderung, aber keine Änderung des Piezoeffektes.

Von drei Quarzpräparaten blieb eines in seinem piezoelektrischen Verhalten nach der Bestrahlung unverändert, eines zeigte eine Erhöhung und eines eine Erniedrigung der Piezokonstante. Die Veränderungen waren wieder bloß von der Größe der Fehler. Nach Abschluß unserer Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Bärisch (l. c.) über den Kristallphotoeffekt an Pyrargyrit- und Stephaniteinkristallen. Es wird in derselben erwähnt, daß in vielen Fällen der Betrag der piezoelektrischen Kraft der Kristalle durch die Belichtung vergrößert wurde.

Auf Grund der bisher bekannten Theorie kann eine Änderung der Piezokonstante durch radioaktive oder Röntgenbestrahlung wohl nur als ein sekundärer Effekt zu erklären sein, hervorgerufen durch Kristalleigenschaften, die nach Smekal[1]) als empfindliche bezeichnet werden. In dieser Hinsicht werden sich Kristalle ein und derselben Art ganz verschieden verhalten, und dadurch wäre es auch erklärlich, daß bei den bisher untersuchten Piezokristallen entweder gar kein Einfluß der Bestrahlung festzustellen war, oder aber die Änderung der Piezokonstante bloß von der Größe der Fehler war. Ausnahmsfälle bilden der Quarzkristall von Laimböck (l. c.) und das von uns verwendete Seignettesalzpräparat. Schließlich könnte man noch urteilen, daß die Änderung, welche die Bestrahlung hervorruft, bei den meisten Exemplaren so gering ist, daß die Empfindlichkeit der Apparatur nicht ausreichend ist.

Die Resultate der einzelnen Beobachter sind zufolge der verschiedenartig vorgenommenen Bestrahlung auseinander zu halten. Bärisch (l. c.) bestrahlte seine Präparate während der Messung. Alle übrigen nahmen die Messung nach erfolgter Bestrahlung vor. Bärisch bestrahlte mit spektral zerlegtem Lichte, alle übrigen Autoren verwendeten kurzwellige Strahlung. Bezüglich der bedeutenden Änderung der Piezokonstante an dem einen Seignettesalzexemplar wäre noch darauf aufmerksam zu machen, daß unsere Messungen im Temperaturbereich 22 bis 23° C ausgeführt worden sind. Valasek (l. c.) und Schulwas-Sorokina[2]) stellten Untersuchungen der piezoelektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur an und fanden ein Maximum bei 22,5 ± 0,03° C für den Piezoeffekt. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß sich zufälligerweise gerade nach der Bestrahlung diese Temperatur einstellte, so daß die Erhöhung der Piezokonstante nicht der Bestrahlung, sondern zunächst der Temperaturänderung zuzuschreiben wäre. Bei den Untersuchungen von Bärisch ist wohl das gleichzeitige Auftreten des Kristallphotoeffektes zu berücksichtigen.

[1]) A. Smekal, ZS. Ver. d. Ing. **72** 667, 1928. — [2]) R. D. Schulwas-Sorokina, ZS. f. Phys. **73**, 700, 1932; **77**, 541, 1932.

Fehlerquellen. Es erübrigt sich wohl, hier auf die Fehlerquellen genauer einzugehen, da dies an den entsprechenden Stellen bereits geschehen ist. Als Hauptfehlerquellen seien nur die Temperatur- und Feuchtigkeitsänderungen hervorgehoben.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Einwirkung radioaktiver und Röntgenstrahlung auf Seignettesalz untersucht.

2. Die verwendete kurzwellige Strahlung verursachte eine bedeutende Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.

3. Die Piezokonstante wurde bei einem einzigen Seignettesalzkristall im Sinne einer Zunahme verändert. Alle übrigen Probestücke verhielten sich hinsichtlich ihrer piezoelektrischen Empfindlichkeit nach der Bestrahlung ebenso wie vorher.

4. Quarze zeigten ein verschiedenartiges Verhalten.

5. Die Beeinflussung der Piezokonstanten wird auf einen Sekundäreffekt zurückgeführt.

6. Radioaktive Bestrahlung des Seignettesalzes bewirkt eine Gelbfärbung.

Wien, I. Phys. Inst. der Universität.

Über die Ionenbeweglichkeit.

Von **J. J. Hermans** in Oegstgeest.

(Eingegangen am 8. September 1935.)

Es wird der Born-Effekt der Ionenbeweglichkeit, der seinen Grund in der Mitbewegung der Dipole des Lösungsmittels hat, genau berechnet. 1. Lösung der Gleichungen im Falle unendlicher Verdünnung. 2. Ausdehnung auf den Fall nicht unendlicher Verdünnung. Die Konzentrationsabhängigkeit ist in erster Näherung proportional c und nicht $\sqrt{c}$.

Die Beweglichkeit der Ionen sowie die innere Reibung von Elektrolytlösungen ist schon oft Gegenstand eines Studiums gewesen. Man muß dabei aber diese zwei Erscheinungen gut auseinanderhalten. Es kann nicht etwa, wie es Sitte[1]) tut, die Beweglichkeit aus dem Reibungskoeffizienten des Lösungsmittels bestimmt und nachher einfach der Reibungskoeffizient der Lösung gleich der reziproken so gefundenen Beweglichkeit gesetzt werden.

Einmal hat man den Koeffizienten der inneren Reibung (der hydrodynamischen Definition gemäß) für Elektrolytlösungen zu bestimmen[2]), und alsdann ist die Frage nach der Beweglichkeit eines Ions in einem solchen Medium ein zweites Problem. Es ist eben diese Beweglichkeit nicht ohne weiteres durch den Reibungskoeffizienten der Lösung bestimmt. Es kann neben der inneren Reibung auch die Ionenwolke eine Rolle spielen. Und weiter zeigte schon Born[3]), wie die Bewegung eines Ions durch die Dipole des Lösungsmittels gehemmt wird.

Wenn nämlich ein Ion in einer Dipolflüssigkeit bewegt wird, werden die Dipole infolge der auf ihnen ausgeübten elektrischen Kräfte eine Drehung ausführen. Die innere Reibung der Flüssigkeit bewirkt dabei aber, daß die Dipole sozusagen hinter dem elektrischen Felde zurückbleiben, was umgekehrt für das Ion eine verzögernde Wirkung bedeutet.

Born hat die Bewegungsgleichungen für die Dipolflüssigkeit entwickelt in dem Falle, daß diese sich in einem elektrischen Felde $\mathfrak{R}$ befindet. Nachdem er die sogenannte reduzierte Feldstärke

$$\mathfrak{k} = \frac{M}{kT}\mathfrak{R} \tag{1}$$

[1]) Kurt Sitte, ZS. f. Phys. **79**, 330, 1932. — [2]) Siehe z. B. H. Falkenhagen, Phys. ZS. **30**, 611, 1929; **32**, 365, 745, 1931. — [3]) M. Born, ZS. f. Phys. **1**, 211, 1920.

eingeführt hat, wo M das Dipolmoment eines Lösungsmittelmoleküls, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeuten, findet Born im stationären Falle:

$$\operatorname{grad} p - \chi \Delta \mathfrak{q} = \mathfrak{F} - \tfrac{1}{2}\eta \operatorname{rot} \mathfrak{G}. \tag{2}$$

Es ist darin p der Druck und $\mathfrak{q}$ die Geschwindigkeit. Weiter ist

$$\mathfrak{G} = [\mathfrak{k}[\mathfrak{d}\mathfrak{k}]], \quad \text{mit} \quad \mathfrak{d} = \tfrac{1}{2} \operatorname{rot} \mathfrak{q}; \tag{3}$$

$$\mathfrak{F} = \frac{\partial \mathfrak{k}}{\partial x}\mathfrak{p}_x + \frac{\partial \mathfrak{k}}{\partial y}\mathfrak{p}_y + \frac{\partial \mathfrak{k}}{\partial z}\mathfrak{p}_z, \quad \text{mit} \quad \mathfrak{p} = -\eta[\mathfrak{d}\mathfrak{k}]. \tag{4}$$

Die Winkelgeschwindigkeit $\mathfrak{g}$ hängt mit diesen Größen auf folgende Weise zusammen:

$$\mathfrak{g} = -\left(\mathfrak{d} + \frac{\eta}{4\chi}\mathfrak{G}\right).$$

Schließlich ist χ der Koeffizient der inneren Reibung, und η ist eine Größe derselben Dimension, die bestimmend ist für die Reibung, die ein Dipol bei seiner Drehung erfährt. Ist, in Polarkoordinaten geschrieben, das elektrische Moment eines Dipols $M_x = M \cos\varphi \cdot \sin\vartheta$, $M_y = M \sin\varphi \cdot \sin\vartheta$, $M_z = M\cos\vartheta$, dann wird die Reibungskraft bei einer Drehung in der Meridianebene $\varrho\dot{\vartheta}$, und bei einer Drehung um die z-Achse $\varrho \sin\vartheta \cdot \dot{\varphi}$.

Zur Bestimmung von ϱ kann man nach Debye folgendermaßen vorgehen: Es steht jedem Dipol im Mittel ein Volumen $4/3\,\pi a^3$ zur Verfügung, wo $4/3\,\pi a^3 N = 1$ (N ist die Anzahl Dipole in der Volumeneinheit); und die Reibungskraft wird nun ebenso groß vorausgesetzt, als wenn der Dipol sich wie eine Kugel vom Halbmesser a verhielte, d. h. $\varrho = 8\pi a^3\chi$. Wenn dies auch im Mittel so sein dürfte, so muß man Born doch Recht geben, wenn er vorsichtshalber in diesem Ausdruck χ durch ein vorläufig unbestimmtes η ersetzt. Die Bedingung der vollkommenen Mitschleppung z. B. könnte bei Drehung der Dipole nicht erfüllt sein.

Endlich scheint keine allgemeine Übereinstimmung darüber zu bestehen, ob man unter χ bzw. η die innere Reibung der Lösung oder des Lösungsmittels zu verstehen hat. Einerseits wird, wenn die Bewegungsgleichungen für eine Flüssigkeit in der Nähe eines darin suspendierten Teilchens aufgestellt werden, eine Störung durch die andere gelöste Partikel nicht mitbeachtet. Der ganze Effekt müßte sich also eigentlich abspielen in einem Raum, der neben dem ins Auge gefaßten Teilchen nur Lösungsmittelmoleküle enthält, und für den also die innere Reibung dieses Lösungsmittels maßgebend wäre. Nach dem Vorschlage Einsteins[1]) kann man

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289, 1906; siehe auch B. N. Finkelstein, Phys. ZS. **31**, 130, 1930.

dann die „makroskopische" innere Reibung der Suspension aus diesen Bewegungsgleichungen ableiten. Andererseits aber liegt es doch nahe, zu versuchen, den Einfluß der umgebenden Partikel durch einen geänderten Reibungskoeffizienten zu beschreiben, d. h. also die Bewegung des einen ins Auge gefaßten Teilchens als in einer kontinuierlichen Umgebung mit dem Reibungskoeffizient χ^* der Lösung sich abspielend zu betrachten.

Es scheint uns diese Behandlungsweise in dem unten betrachteten Falle die sinnvolle zu sein, um so mehr, weil nach den theoretischen Untersuchungen Falkenhagens (l. c.) und den experimentellen von Jones und Dole[1]) die innere Reibung sehr verdünnter Elektrolytlösungen proportional $\sqrt{\text{konz.}}$ wächst, d. h. daß bei sehr kleinen Konzentrationen die Ionenwolke auf χ einen Einfluß ausübt, der den Einsteinschen weit überwiegt.

Wir setzen also im Falle nicht unendlich verdünnter Lösung χ gleich dem Reibungskoeffizient der Lösung und nicht des Lösungsmittels.

A. Der Fall unendlicher Verdünnung. Um die Gleichungen (1) bis (4) auf die Beweglichkeit der Ionen anzuwenden, betrachten wir mit Born den Fall einer stationären Strömung längs der z-Achse mit der Geschwindigkeit $-U$ um das im Koordinatennullpunkt festgehaltene Ion, welches zu einer Kugel vom Radius R idealisiert wird.

Eine exakte Lösung des Gleichungensystems ist aber schon in diesem einfachsten Fall eines kugelförmigen Ions nicht möglich. Wir betrachten die rechte Seite der Gleichung (2) als klein, was ja auch schon für ihre Ableitung vorausgesetzt wurde[2]). Wir lösen dann die Gleichung

$$\operatorname{grad} p^0 - \chi \, \Delta \mathfrak{q}^0 = 0, \tag{2*}$$

berechnen daraus die nullte Näherung $\mathfrak{F}^0 \mathfrak{G}^0$, und vervollständigen schließlich die Lösung zu $p\mathfrak{q}$, die den Gleichungen genügen:

$$\operatorname{grad} p - \chi \, \Delta \mathfrak{q} = \mathfrak{F}^0 - \tfrac{1}{2} \eta \operatorname{rot} \mathfrak{G}^0. \tag{2**}$$

Wir brauchen wohl kaum darauf hinzuweisen, daß sich immer die Bedingung $\operatorname{div} \mathfrak{q} = 0$ zu den oben aufgestellten Gleichungen fügt.

Die Lösung von (2*) ist allgemein bekannt, und wir schreiben sie gleich hin:

$$\left.\begin{aligned} u^0 &= \frac{3}{4} U x z \left(- \frac{R^3}{r^5} + \frac{R}{r^3} \right), \; w^0 = \frac{3}{4} U z^2 \left(- \frac{R^3}{r^5} + \frac{R}{r^3} \right) + \frac{1}{4} U \left(\frac{R^3}{r^3} + \frac{3R}{r} \right) - U, \\ v^0 &= \frac{3}{4} U y z \left(- \frac{R^3}{r^5} + \frac{R}{r^3} \right), \; p^0 = \frac{3}{2} \chi U z \frac{R}{r^3}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

[1]) J. Jones u. M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950, 1929. — [2]) Vgl. M. Born, l. c.

Für die elektrische Kraft schreiben wir $\mathfrak{E} = \frac{\varepsilon z}{D r^3} \mathfrak{r}$ (z ist die Wertigkeit des Ions). Die Feldstärke $\mathfrak{R}$ wird $\mathfrak{E} + s\mathfrak{P}$, wo $\mathfrak{P}$ die Polarisation pro Volumeinheit ist, $\mathfrak{P} = (D-1)\mathfrak{E}$. Es wird also

$$\mathfrak{k} = \frac{A}{r^3} \mathfrak{r}, \text{ mit } A = \left(s + \frac{1-s}{D}\right) \frac{\varepsilon z M}{kT}. \tag{6}$$

Aus dieser Lösung (5) berechnet sich:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{p}_x^0 &= -\frac{3}{4}\eta U R A \frac{xz}{r^6}, & \mathfrak{G}_x^0 &= -\frac{3}{4} U R A^2 \frac{y}{r^7},\\
\mathfrak{p}_y^0 &= -\frac{3}{4}\eta U R A \frac{yz}{r^6}, & \mathfrak{G}_y^0 &= \frac{3}{4} U R A^2 \frac{x}{r^7},\\
\mathfrak{p}_z^0 &= -\frac{3}{4}\eta U R A \frac{z^2 - r^2}{r^6}, & \mathfrak{G}_z^0 &= 0,\\
& & \mathfrak{F}_x^0 &= -\frac{3}{4}\eta U R A^2 \frac{xz}{r^9},\\
& & \mathfrak{F}_y^0 &= -\frac{3}{4}\eta U R A^2 \frac{yz}{r^9},\\
& & \mathfrak{F}_z^0 &= -\frac{3}{4}\eta U R A^2 \frac{z^2 - r^2}{r^9}.
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Und damit werden schließlich die Bewegungsgleichungen (2**)

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial p}{\partial x} - \chi \Delta u &= -\frac{27}{8}\eta U R A^2 \frac{xz}{r^9},\\
\frac{\partial p}{\partial y} - \chi \Delta v &= -\frac{27}{8}\eta U R A^2 \frac{yz}{r^9},\\
\frac{\partial p}{\partial z} - \chi \Delta w &= -\frac{27}{8}\eta U R A^2 \left(\frac{z^2}{r^9} - \frac{7}{9 r^7}\right).
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wie man alles auch bei Born findet. Born schreibt nun aber die Lösung von (8):

$$p = p^0 + \frac{27}{56}\eta U R A^2 \frac{z}{r^7}, \quad u = u^0, \quad v = v^0, \quad w = \frac{3}{28}\frac{\eta}{\chi} U R A^2 \left(\frac{1}{R^5} - \frac{1}{r^5}\right) + w^0. \tag{9}$$

Dies ist tatsächlich eine Lösung von (8); wie man sofort sieht, erfüllt sie aber nicht die Bedingung $\operatorname{div} \mathfrak{q} = 0$. Weiter hat dann Born für die Berechnung der auf das Ion wirkenden Kräfte Spannungskomponenten $Z'_x Z'_y Z'_z$ mit dem verkehrten Vorzeichen benutzt. Sonst hätte er aus der Lösung (9) eine Beweglichkeit gefunden, die größer wäre als im dipollosen Falle, während sie natürlich kleiner ausfallen muß.

Es wird also unsere Aufgabe sein, die wirkliche Lösung von (8) ausfindig zu machen. Eine solche gibt schon Finkelstein (l. c.). Erstens hat aber dort die Geschwindigkeit im Unendlichen die Komponenten ABC, was natürlich einerseits den Vorteil bietet, daß keine der Koordinatenachsen ausgezeichnet ist, und daher die Gleichungen in xyz vollkommen symmetrisch werden, andererseits aber die Resultate weniger bequem zu überschauen gestattet. Zweitens führt Finkelstein sogleich einige Vernachlässigungen ein, was wir für das folgende nicht zu tun brauchen.

Die Lösung von (8) wurde mit Hilfe einer Methode gewonnen, die schon bei Lamb zu finden ist[1]) und zuerst von Rankine[2]) benutzt wurde, welche Methode sehr bequem auf unseren Fall übertragen werden kann. Sie bietet keine weiteren prinzipiellen Schwierigkeiten und wird darum hier weggelassen.

Sie lautet, wenn wir abkürzen:

$$\beta = \frac{27}{8}\frac{\eta}{\chi} U R A^2, \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} u &= xz\left(\frac{5}{63}\frac{\beta}{r^7} + \frac{3A}{r^5} + \frac{B}{r^3}\right), & A &= -\frac{1}{4}UR^3 - \frac{2}{63}\frac{\beta}{R_0^2}, \\ v &= yz\left(\frac{5}{63}\frac{\beta}{r^7} + \frac{3A}{r^5} + \frac{B}{r^3}\right), & B &= \frac{3}{4}UR + \frac{1}{63}\frac{\beta}{R^4}. \\ w &= z^2\left(\frac{5}{63}\frac{\beta}{r^7} + \frac{3A}{r^5} + \frac{B}{r^3}\right) - \left(\frac{3\beta}{63\,r^5} + \frac{A}{r^3} - \frac{B}{r} + U\right). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Schreibt man dies Resultat $u = u^0 + u'$ usw., so findet man mit Hilfe der Werte (11) für A und B, wenn man zugleich den Wert (10) für β einsetzt:

$$\left.\begin{aligned} u' &= \frac{3}{56}\frac{\eta}{\chi} U R A^2 xz\left(\frac{5}{r^7} - \frac{6}{R^2 r^5} + \frac{1}{R^4 r^3}\right), \\ v' &= \frac{3}{56}\frac{\eta}{\chi} U R A^2 yz\left(\frac{5}{r^7} - \frac{6}{R^2 r^5} + \frac{1}{R^4 r^3}\right), \\ w' &= \frac{3}{56}\frac{\eta}{\chi} U R A^2 \left[z^2\left(\frac{5}{r^7} - \frac{6}{R^2 r^5} + \frac{1}{R^4 r^3}\right) - \left(\frac{3}{r^5} - \frac{2}{R^2 r^3} - \frac{1}{R^4 r}\right)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Schließlich bekommt man noch

$$p' = \frac{3}{56}\eta U R A^2 \left(\frac{-1}{r^7} + \frac{2}{R^4 r^3}\right) z. \tag{13}$$

Die Größen $u'\ v'\ w'\ p'$ sind die Zusatzglieder in der Geschwindigkeit bzw. dem Druck, hervorgerufen durch die rechte Seite der Gleichung (8). Sie haben eine Änderung der auf das Ion wirkenden Kraft zur Folge, die wir

[1]) H. Lamb, A Treatise on the math. Theory of the Motion of Fluids 1879. — [2]) W. J. M. Rankine, Phil. Trans. 1871.

jetzt berechnen wollen. Diese Kraft setzt sich zusammen aus den elektrischen Kräften $\mathfrak{F}^0$, dem Druck p', und den Oberflächenkräften zufolge der Bewegung $u'\ v'\ w'$. Dies alles zusammen muß addiert werden zur Kraft $K^0 = 6\pi\chi RU$, die von der Bewegung $u^0 \cdot v^0 \cdot w^0$ stammt.

Es kommen natürlich nur die z-Komponenten in Betracht. Also $K = K^0 + K'$, wo

$$K' = \iiint \mathfrak{F}_z^0 \,\mathrm{d}\tau + \iint [Z_x' \cos(n\,x) + Z_y' \cos(n\,y) + (p' + Z_z') \cos(n\,z)]\,\mathrm{d}\sigma. \quad (14)$$

Das erste Integral muß über das ganze das Ion umgebende Flüssigkeitsvolumen erstreckt werden, und das zweite über die Oberfläche des Ions (es ist n die Normale auf dieser Oberfläche). Man findet:

$$Z_x' = -2\chi\left(\frac{\partial u'}{\partial z} + \mathfrak{G}_y'\right) = -\chi\left(\frac{\partial u'}{\partial z} + \frac{\partial w'}{\partial x}\right) + \frac{1}{2}\eta\,\mathfrak{G}_y^0$$

$$= \frac{-3}{56}\eta\,U\,R\,A^2\left\{\frac{13}{r^7} - \frac{12}{R^2\,r^5} + \left(\frac{-70}{r^9} + \frac{60}{R^2\,r^7} - \frac{6}{R^4\,r^5}\right)z^2\right\} x,$$

$$Z_y' = -2\chi\left(\frac{\partial v'}{\partial z} - \mathfrak{G}_x'\right) = -\chi\left(\frac{\partial v'}{\partial z} + \frac{\partial w'}{\partial y}\right) - \frac{1}{2}\eta\,\mathfrak{G}_x^0$$

$$= \frac{-3}{56}\eta\,U\,R\,A^2\left\{\frac{13}{r^7} - \frac{12}{R^2\,r^5} + \left(\frac{-70}{r^9} + \frac{60}{R^2\,r^7} - \frac{6}{R^4\,r^5}\right)z^2\right\} y,$$

$$Z_z' = -2\chi\,\frac{\partial w'}{\partial z}$$

$$= \frac{-3}{56}\eta\,U\,R\,A^2\left\{\frac{50}{r^7} - \frac{36}{R^2\,r^5} + \frac{2}{R^4\,r^3} + \left(\frac{-70}{r^9} + \frac{60}{R^2\,r^7} - \frac{6}{R^4\,r^5}\right)z^2\right\} z.$$

Das zweite Integral in (14) ist negativ und gleich $\frac{-1}{14}\pi\eta U\frac{A^2}{R^3}$. D. h. also daß die Reibung zusammen mit dem Druckwiderstand kleiner ist als im dipollosen Falle; die Mitdrehung der Dipole bewirkt eine Verkleinerung der Deformation und dadurch der Reibungen. Die elektrischen Kräfte überwiegen aber, und man findet insgesamt: $K' = \frac{3}{7}\pi\eta U\frac{A^2}{R^3}$.

Der ganze Widerstand ist

$$K = 6\pi\chi RU\left(1 + \frac{\eta}{14\chi}\frac{A^2}{R^4}\right).$$

B. Nicht unendliche Verdünnung. Wie Sitte hervorhebt, muß in einer wirklichen Elektrolytlösung das Potential der Ionenwolke mitberücksichtigt werden. Im allgemeinen werden sich die ungleichartigen Ionen nicht gleich schnell bewegen; im wichtigen Falle der Elektrizitätsleitung bewegen sich sogar die entgegengesetzt geladenen Ionen in entgegengesetzten Richtungen. Dadurch verliert die Ionenwolke ihre Kugelsymmetrie.

Es gibt aber einen Fall, in dem sich die Kugelsymmetrie aufrecht erhält, nämlich die Diffusion eines einzigen Elektrolyten. Die Ionen beider Art wandern mit der gleichen Geschwindigkeit, weil sonst sofort sehr große Ladungen auftreten würden. Es schleppt jedes Ion also seine Ionenwolke sozusagen mit sich. Die Arbeit Sittes beschäftigt sich eben mit diesem Fall[1]). Darüber läßt sich aber sogleich folgendes sagen:

Der Bornsche Effekt muß natürlich kleiner sein als im Falle unendlicher Verdünnung. Denn der Absolutwert des Potentials in der Nähe eines Ions wird durch die Ionenwolke herabgesetzt. Trotzdem findet Sitte eine Beweglichkeit, die proportional $\sqrt{\text{konz.}}$ abnimmt. Dies kommt daher, weil Sitte die falsche Bornsche Lösung (9) der Gleichung (8) auf den hier untersuchten Fall überträgt; und weiter spielt dabei ein Näherungsverfahren eine Rolle, das nicht statthaft ist.

Schreiben wir mit Debye-Hückel für das Potential in der Nähe eines Ions der Wertigkeit z

$$\psi = \frac{\varepsilon z}{D} \frac{e^{\gamma R}}{1+\gamma R} \frac{e^{-\gamma r}}{r},$$

wo bekanntlich

$$\gamma = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D k T V} \sum_i n_i z_i^2},$$

so muß, wie man sich leicht überzeugt, die Gleichung (6) ersetzt werden durch

$$\mathfrak{k} = \frac{A}{r^3}(1+\gamma r) e^{-\gamma r} \mathfrak{r}, \quad \text{mit} \quad A = \left(s + \frac{1-s}{D}\right) \frac{\varepsilon z M}{k T} \frac{e^{-\gamma R}}{1+\gamma R}. \tag{6*}$$

Dadurch wird (7)

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{G}_x^0 &= -\frac{3}{4} U R A^2 \frac{y}{r^7}(1+\gamma r)^2 e^{-2\gamma r},\\
\mathfrak{G}_y^0 &= \frac{3}{4} U R A^2 \frac{x}{r^7}(1+\gamma r)^2 e^{-2\gamma r},\\
\mathfrak{G}_z^0 &= 0,\\
\mathfrak{F}_x^0 &= -\frac{3}{4} \eta U R A^2 \frac{x z}{r^9}(1+\gamma r)^2 e^{-2\gamma r},\\
\mathfrak{F}_y^0 &= -\frac{3}{4} \eta U R A^2 \frac{y z}{r^9}(1+\gamma r)^2 e^{-2\gamma r},\\
\mathfrak{F}_z^0 &= -\frac{3}{4} \eta U R A^2 \frac{z^2-r^2}{r^9}(1+\gamma r)^2 e^{-2\gamma r}
\end{aligned}\right\} \tag{7*}$$

[1]) Kurt Sitte, ZS. f. Phys. **79**, 320, 1932.

und

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial p}{\partial x} - \chi \Delta u &= -\frac{27}{8}\eta U R A^2 \frac{x z}{r^9}(1+\gamma r)\left(1+\gamma r+\frac{2}{9}\gamma^2 r^2\right) e^{-2\gamma r},\\
\frac{\partial p}{\partial y} - \chi \Delta v &= -\frac{27}{8}\eta U R A^2 \frac{y z}{r^9}(1+\gamma r)\left(1+\gamma r+\frac{2}{9}\gamma^2 r^2\right) e^{-2\gamma r},\\
\frac{\partial p}{\partial z} - \chi \Delta w &= -\frac{27}{8}\eta U R A^2 \frac{z^2}{r^9}(1+\gamma r)\left(1+\gamma r+\frac{2}{9}\gamma^2 r^2\right) e^{-2\gamma r}\\
&\quad + \frac{21}{8}\eta U R A^2 \frac{1+\gamma r}{r^7}\left(1+\gamma r+\frac{2}{7}\gamma^2 r^2\right) e^{-2\gamma r}.
\end{aligned}\right\} \quad (8^*)$$

Um diese Gleichungen zu integrieren, schreibt Sitte für $\frac{1}{r^n} e^{-2\gamma(r-R)}$ angenähert $\frac{1}{r^n}$. Dadurch wird aber eben eine wesentliche Eigenschaft der rechten Seite von (8*) verletzt. Es fehlt darin nämlich, wenn man nach Potenzen von γr entwickelt, die erste Potenz. Man hätte dies auch sofort aus (6*) folgern können, weil sie dort auch schon fehlt (A enthält ja auch keine erste Potenz von γ).

Natürlich kann das Integral von (8*) darum auch keine erste Potenz von γ enthalten, und wir können also sofort schließen, daß der Bornsche Effekt für verdünnte Lösungen mit der ersten Potenz der Konzentration abnehmen muß. Weil aber die Beweglichkeit wegen der Änderung des Koeffizienten der inneren Reibung sich ohnehin mit $\sqrt{\text{konz.}}$ ändert, und unsere Überlegungen sowie auch die Falkenhagensche nur für kleine Konzentrationen Gültigkeit beanspruchen können, scheint uns eine weitere Durchführung der Rechnung keinerlei Interesse zu bieten. Vielleicht wird bei nicht kugelsymmetrischer Potentialverteilung ein $\sqrt{c}$-Gesetz herauskommen. Darauf hoffen wir aber in einer späteren Abhandlung eingehen zu können.

Zusammenfassung.

Es wird die Bornsche Rechnung zur Ermittlung der Ionenbeweglichkeit in einer Dipolflüssigkeit einer Kritik unterworfen, und die genaue Lösung hingeschrieben. Bei der Ausdehnung auf den Fall nicht unendlich verdünnter Lösungen wird die Meinung bestritten, als sollte sich die Beweglichkeit wegen des Bornschen Effekts proportional der Wurzel aus der Konzentration ändern. Es wurde dabei die Ionenwolke kugelsymmetrisch

vorausgesetzt, was eine Beschränkung auf den Fall der Diffusion eines einzigen Elektrolyten bedeutet.

Endlich sei noch auf Bernal und Fowler[1]) hingewiesen, die betonen, es sei eine Erklärung der dielektrischen Eigenschaften des Wassers nur möglich, wenn man annimmt, daß bloß ein Teil der Moleküle frei ist, sich dem elektrischen Felde durch Orientierung anzupassen. Dies müßte bei einer eventuellen Auswertung der Formeln mitberücksichtigt werden.

Ich schließe damit, Herrn Prof. Dr. van Arkel meinen besten Dank für sein Interesse an diesen Untersuchungen auszusprechen.

Leiden, Anorganisch Chemisch Laboratorium.

---

[1]) J. D. Bernal u. R. H. Fowler, Chem. Physics **1**, 515, 1933.

Über aushärtbare Bronzen auf Kupfer-Nickel-Zinn-Basis.

VI. Addition von Kalthärtung und Ausscheidungshärtung.

Von **Erich Fetz** in New York.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1935.)

Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit dem Problem der Überlagerung von Deformationsverfestigung und duraluminartiger Aushärtung und berichtet über diesbezügliche Versuche an vergütbaren α-Kupfer-Zinn-Legierungen, die geringe Nickelzusätze enthalten.

A. Problemstellung. Ein in jüngster Zeit ständig an technischer Bedeutung und wissenschaftlichem Interesse gewinnendes Verfahren zur Härtung von metallischen Werkstoffen stellt der von Wilm[1]) entdeckte und von Merica, Waltenberg und Scott[2]) zuerst interpretierte duraluminartige Vergütungsprozeß dar. Bei der Mehrzahl der bisher berichteten Fälle handelt es sich hierbei um die Entmischung einer übersättigten festen Lösung. Im Sinne der Blockierungstheorie wird angenommen, daß die Erhöhung des Formänderungswiderstandes der Blockierung der Gleitflächen zuzuschreiben ist. Die Frage, ob sich nun Deformationsverfestigung und Aushärtungseffekte addieren lassen, hat grundsätzliche theoretische und nicht unbeträchtliche technologische Bedeutung.

Mit diesem Problem befaßte sich Dahl[3]) anläßlich seines Studiums der Vergütung von kaltverformtem berylliumhaltigen Kupfer. Dahl kam auf Grund seiner Versuche und theoretischen Erwägungen zur Schlußfolgerung, daß eine Addition von Kalthärtung und Ausscheidungshärtung nicht in Frage käme, da beide auf Störungen und Spannungen im Gitter beruhen. Dahl behauptet, daß Vergütung und Kaltbearbeitung sich in genau derselben Weise verhalten wie zwei hintereinander durchgeführte Kaltverformungen. Bei der zweiten Kaltbearbeitung erfolge erst durch Anlegen von höheren Kräften wieder Verformung, weitere Störungen des Gitters und damit weitere Verfestigung. Bei einer nach vorhergehender Kaltverfestigung stattfindenden Vergütung könne letztere erst dann nach außen durch Festigkeitssteigerung in Erscheinung treten, wenn sie so weit fortgeschritten sei, daß durch sie hervorgerufene Zwangszustände größer werden, als sie schon durch die Kaltbearbeitung vorhanden waren. Die

[1]) A. Wilm, Metallurgie **8**, 225, 1911. — [2]) P. D. Merica, R. G. Waltenberg u. H. Scott, Scient. Pap. Bur. Standards, Nr. 347, S. 271, 1919. — [3]) O. Dahl, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **8**, 157, 1929/30.

Vergütung erfolge auf jeden Fall. Sie sei auch keineswegs gehemmt. Aber sie könne nie mehr als einen bestimmten Höchstbetrag an Festigkeit bewirken, der für nur abgeschrecktes und kalt bearbeitetes Material von gleicher Größe und nur durch die Störungen des inneren Aufbaus infolge des Ausscheidungsvorganges bedingt sei. Dahl postuliert, daß „überhaupt kein Anstieg der Festigkeit erwartet werden kann, wenn der Festigkeitswert durch Kaltverformung höher liegt als die Vergütungsfestigkeit".

Wie jedoch demnächst an Hand von kalt gerecktem Nickel gezeigt werden wird, kann die Arkel-Aufspaltung der Interferenzlinien mit den größten Ablenkungswinkeln als typischstes Zeichen der Raumgitterstörungen durch Temperaturerhöhung zum Verschwinden gebracht werden, während der Rückgang der Kaltverfestigung nur etwa 20% beträgt. Nachdem van Arkel[1]) nur sehr geringe Parameteränderungen infolge der Kaltbearbeitung röntgenographisch feststellte, die nicht die Ursache für die drastischen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit sein konnten, entwickelten Geiss und van Liempt[2]) die Vorstellung und begründeten an Hand einer Reihe anderer Eigenschaftsänderungen, daß bei der Kaltbearbeitung die äußeren Elektronenschalen selber beeinflußt werden, was von einer geringen Raumgitterstörung begleitet sein kann, aber keineswegs sein muß. Inzwischen bestätigten die systematischen Untersuchungen der Tammannschen Schule[3]), daß die Änderung der Eigenschaften durch Kaltbearbeitung und ihre Erholung bei Temperaturerhöhung nicht nur durch die Gitterart, sondern auch von der Stellung der das Gitter besetzenden Atome im periodischen System, also von ihrem Aufbau abhängig sei.

Wenn nun aber die Deutung der Kalthärtung nicht im Sinne Dahls ein strukturgeometrisches, sondern ein elektronentheoretisches, d. h. ein physikalisches und ein kristallographisches Problem ist, dann müßte grundsätzlich die Möglichkeit bestehen, eine Kalthärtung durch eine Ausscheidungshärtung derart zu überlagern, daß ein weiterer Anstieg der Festigkeit stattfindet, selbst wenn die Vergütungsfestigkeit im abgeschreckten Material niedriger ist als die durch Kaltverformung bereits hervorgerufene Festigkeit.

B. Materialien und Methoden. Eine sehr günstige Gelegenheit, diese Frage experimentell zu klären, bieten die wenig übersättigten nickelhaltigen

---

[1]) A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925. — [2]) W. Geiss u. J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 107, 1924; **143**, 259, 1925; ZS. f. Metallkde. **18**, 216, 1926; ZS. f. Phys. **45**, 631, 1927; ZS. f. anorg. Chem. **195**, 1931. — [3]) G. Tammann, ZS. f. Metallkde. **26**, 97, 1934.

Bronzen in der Nähe der Kupfer-Zinn-Seite des ternären Konstitutionsdiagrammes Cu–Ni–Sn[1]). Diese Legierungen können nämlich auf Grund ihres hohen Zinngehaltes[2]) durch Kaltreckung stark verfestigt werden. Sie ergeben aber infolge der geringen Übersättigung nur mäßige Festigkeitssteigerungen durch reine Vergütung. Fernerhin liegen, wie unten gezeigt wird, die Temperaturen für die Erholung von der Kaltreckung höher als die optimalen Vergütungstemperaturen, so daß nicht etwa beide Vorgänge nebeneinander ohne Härteanstieg ablaufen, wie z. B. bei silicium- und magnesiumhaltigem Kupfer.

Zwei Bronzen mit einem Gehalt von 3% Ni und 8% Sn bzw. 2,5% Ni und 10% Sn wurden unter einstündigen Zwischenglühungen bei 700° mit 50% Höhenverminderungen gründlich durchgeknetet. Von jeder Legierung wurden dann während eines 100stündigen Anlassens bei 250, 300, 350 und 400° Härte-Anlaßzeitkurven von je vier verschiedenen Proben aufgenommen, die vor dem Anlassen folgende Vorbehandlung erfahren hatten:

1. Von 700° in Wasser abgeschreckt,
2. 25% kalt gewalzt,
3. 50% kalt gewalzt,
4. 75% kalt gewalzt.

Wegen der geringen Dicke der Walzstreifen wurde die Härte als spezielle Verdrängungsarbeit mit der Rockwellmaschine gemessen und die erhaltenen Werte mit Hilfe der Petrenkoschen Formeln[3]) in die gebräuchlicheren Brinelleinheiten umgerechnet.

C. Versuchsergebnisse. Die in Fig. 1a bis d und 2a bis d enthaltenen Versuchsergebnisse zeigen, daß trotz der beachtlichen Verfestigung durch die Kaltverformung sofort ohne Auftreten einer Inbukationsperiode eine weitere Härtesteigerung durch den Aushärtungsprozeß einsetzt, und zwar auf bedeutend höhere Festigkeiten, als sie bei dieser geringen Übersättigung durch reine Vergütung erreicht werden können. Die der Übersicht halber in Tabelle 1 zusammengefaßten Hauptresultate lehren, daß bei der 3 bis 8 Ni-Sn-Bronze im abgeschreckten Zustand nur eine maximale Härte von etwa 204 Brinell erreicht wurde und durch Addition von Kalthärtung und Aushärtung eine solche von 288 Brinell. Bei der 2,5% Ni und 10% Sn enthaltenden Bronze beträgt dieser Härtegewinn sogar 135 Brinelleinheiten, während nach den Darlegungen Dahls überhaupt kein Härteanstieg statt-

[1]) Erich Fetz, Kor. u. Metallsch., im Druck; Gießerei, im Druck. — [2]) Erich Fetz, Metallwirtsch., im Druck. — [3]) S. N. Petrenko, Bur. of Stand., Journ. of Res. **5**, 19, 1930; siehe auch E. R. Jette u. E. Fetz, Metallwirtsch. **14**, 165, 1935.

finden durfte, da die reine Ausscheidungshärtung dieser Legierung nur eine Festigkeit von rund 160 kg/mm² liefert.

Hiermit ist eindeutig bewiesen, daß die Auffassung Dahls nicht zu Recht besteht, und es liegt nahe, dieses auf die irrige Ausgangshypothese zurückzuführen, daß Kaltverformung und Vergütung gleichartiger Natur sind. Was das Röntgenbild anbelangt, so ist bei den nickelhaltigen Bronzen bei der Entmischung der festen α-Lösung der Röntgenfilm völlig verwaschen und läßt kaum Interferenzlinien erkennen, obwohl im Vergleich zur Kalthärtung nur eine mäßige Festigkeitssteigerung eintritt. Andererseits tut sich die starke Erhöhung der Festigkeit durch Kaltreckung der homogenen α-Mischkristalle nur durch eine geringe Verbreiterung der Debye-Linien bzw. im Fehlen der Arkel-Aufspaltung kund. Dieses dürfte wohl auch bis zu einem gewissen Grade die Ansicht unterstützen, daß die bei der Kaltbearbeitung auftretenden geometrischen Störungen des Raumgitters von sekundärer Bedeutung sind.

Tabelle 1.

Härte von vergütbaren Zinnbronzen mit niedrigen Nickelgehalten.

Legierung % Ni—% Sn	Vorbehandlung	Härte vor dem Anlassen in kg/mm²	Maximal erreichte Härte in kg/mm²	Vergütungsbehandlung: Temperatur in °C	Vergütungsbehandlung: Zeit in Stunden	Härtegewinn in kg/mm²
3—8	abgeschreckt	85	204	350	100	+ 119
	25 % gewalzt	181	251	300	100	+ 70
	50 % gewalzt	230	281	250	100	+ 51
	75 % gewalzt	245	288	250	25	+ 43
2,5—10	abgeschreckt	84	160	350	100	+ 76
	25 % gewalzt	198	249	250	100	+ 51
	50 % gewalzt	245	285	250 200	50 200	+ 40
	75 % gewalzt	258	295	250 200	25 75	+ 37

Fig. 1 und 2 und die letzte Spalte in Tabelle 1 zeigen nun, daß Kalthärtung und Aushärtung sich nicht quantitativ addieren lassen, und daß die Gesamthärte um so mehr von der arithmetischen Summe beider Härtungseffekte abweicht, je größer der Anteil der Deformationsverfestigung ist. Da nun mit wachsenden Verformungsgraden die Erholungstemperaturen nach unten verlegt werden, lag die Vermutung nahe, daß bei den um 75% gereckten Prüflingen vielleicht eine teilweise Erholung schon bei 250° einsetzt. An Kupfer-Nickel-Legierungen konnte nämlich folgende Erscheinung beobachtet werden[1]): Erwärmt man eine kalt verformte Kupfer-

[1]) Unveröffentlichte Versuche des Verfassers.

Nickelprobe dicht unterhalb der Temperatur, bei der die ersten Anzeichen eines Härterückganges sich bemerkbar machen, und erhitzt sie dann im eigentlichen Entfestigungstemperaturbereich, so ist der Härteabfall geringer als bei einer gleich stark gereckten, direkt auf die höhere Erholungstemperatur

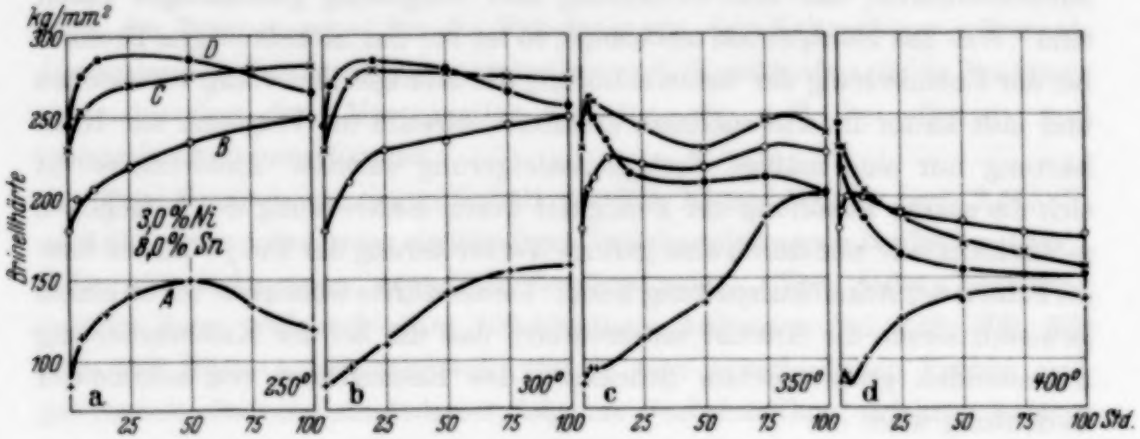


Fig. 1. Anlaßdauer in Stunden.

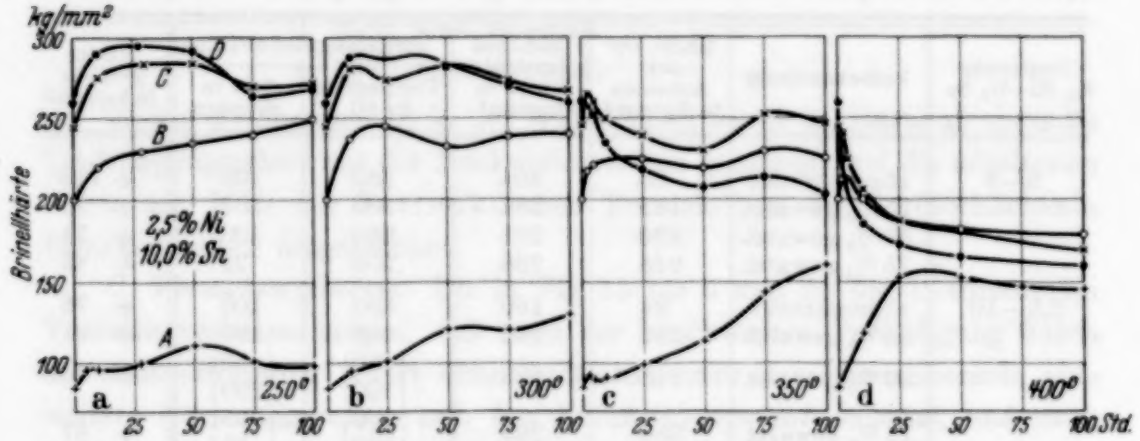


Fig. 2. Anlaßdauer in Stunden.

gebrachten Probe. Offensichtlich wird also unterhalb der Erholungstemperaturschwelle ein Teil der bei der Kaltverformung aufgespeicherten Energie ohne Rückgang der Härte als Wärme frei, so daß die Probe mit niedrigerem Energiegehalt einem geringeren Verformungsgrad entspricht und sich demgemäß erst bei einer höheren Temperatur erholt.

Ein Anlassen während ein paar hundert Stunden bei 200° führte jedoch zu keiner höheren Festigkeit, als sie schon im Temperaturbereich von 250 bis 400° erzielt wurde. Als Erklärungsmöglichkeiten dafür, daß sich mit wachsenden Reckgraden Kalthärtung und Aushärtung nicht mehr quantitativ überlagern lassen, kämen daher in erster Linie in Frage:

1. daß der Betrag der Kaltverformung, der sich als Verzerrung des Raumgitters manifestiert, für die analog wirkende Aushärtung verloren ist, und

2. daß infolge der durch die Kaltverformung induzierten anisotropen Eigenschaften auch eine mehr oder minder stark gerichtete Aushärtung stattfindet.

Der erste Deutungsversuch stößt insofern auf Schwierigkeiten, als nach röntgenographischen Versuchen von Wood[1]) Verzerrungen des Raumgitters nur bis zu Deformationsgraden von rund 25% festzustellen sind. Es sind andererseits in nichtdeformiertem Material kristallographisch gerichtete Endformen von Segregaten in Mischkristallen beobachtet worden[2]) (Widmannstättsche Struktur) und von einigen Forschern direkt mit der während der Ausscheidung hervorgerufenen bildsamen Verformung in Verbindung gebracht worden. Es ist sogar Anisotropie nach erfolgter mikroskopischer Rekristallisation beobachtet worden! Angesichts der vektoriellen Eigenschaften von verformten festen Lösungen erscheint die plausibelste Erklärung die Annahme einer größenordnungsmäßigen Verschiedenheit der Ausscheidungs- und Diffusionsgeschwindigkeit. Dieses Verhalten verursacht, daß nicht mehr die an eine gleichmäßige, kritische Dispersion gebundene Maximalhärte erreicht wird.

Eine größere Anzahl von Proben der beiden untersuchten Bronzen wurde noch nach der 100stündigen Aushärtung einem zusätzlichen Kaltwalzen von 50% Höhenverminderung unterworfen. Diese weitere Verformung bot keine Schwierigkeiten, selbst wenn sie senkrecht zu der vorhergehenden Walzrichtung vorgenommen wurde. Ohne in großen Einzelheiten auf die diesbezüglichen Versuchsergebnisse einzugehen, sei summarisch festgestellt:

1. Es wurden keine neuen Härtehöchstwerte herausgeholt dadurch, daß im abgeschreckten oder gereckten Zustande ausgehärtetes Material noch einer nachträglichen Kaltverformung unterworfen wurde.

2. Die zusätzlichen Härtegewinne durch Kaltwalzen waren um so erheblicher, je niedriger die zuvor erreichte Vergütungshärte war.

3. Bei Zusammenballung der Vergütungsphase, d. h. nach Überschreiten der kritischen Dispersion, waren die zusätzlichen Härtesteigerungen geringer als bei gleicher Vergütungshärte auf dem aufsteigenden Aste der Härte-Anlaßzeitkurven.

---

[1]) W. A. Wood, Phil. Mag. (7) **14**, 656, 1932. — [2]) A. Smekal, ZS. f. Metallkde. **24**, 121, 1932.

4. Gewalzte Proben, die auf die maximal erreichbare Härte angelassen waren, wurden beim weiteren Kaltwalzen entweder nicht weiter verfestigt, oder verloren ein wenig an Härte.

Eine Probe der Bronze mit 2,5% Ni und 10% Sn wurde z. B. im Verlaufe von 12 Stunden im Ofen von 700° abkühlen lassen. Die Härte war die gleiche wie im abgeschreckten Zustande, nämlich 84 kg/mm². Ein hundertstündiges Anlassen bei 350° führte zu einer Vergütungshärte von 130 kg/mm². Durch ein zusätzliches Kaltwalzen von 50% stieg die Härte auf 301 Brinell. Zu etwa der gleichen Festigkeit gelangt man auch gemäß Fig. 1a bei einer um 75% gewalzten Probe durch ein Anlassen von nur 20 Stunden bei einer um 100° tieferen Anlaßtemperatur von 250°. Obwohl beide Methoden, nämlich Aushärtung + Kaltreckung und Kaltreckung + Aushärtung zu etwa derselben Gesamthärte führen, ist natürlich der zweite, wesentlich kürzere Weg der vom technischen Standpunkte wichtigere, da man kurze, wirtschaftlich tragbare thermische Behandlungen bei möglichst niedriger Temperatur anstrebt. Der trotz der um 100° tieferen Anlaßtemperatur erzielte Zeitgewinn ist der Erhöhung der Diffusions- und Aushärtungsgeschwindigkeit zufolge der durch die Kaltreckung im Walzgut steckengebliebenen potentiellen Energie zu verdanken.

Der große Einfluß der Erhöhung der inneren freien Energie, oder im physikalisch-chemischem Sinne gesprochen, des thermodynamischen Potentials auf die Reaktionsgeschwindigkeit im festen Zustand bei relativ niedrigen Temperaturen kann wohl an keinem besseren Beispiel erläutert werden, als an den α-Kupfer-Zinn-Legierungen. Wie eine große Anzahl von Forschern feststellte (Heycock und Neville, Shepherd und Blough, Hoyt, Bauer und Vollenbruck, Isihara, Stockdale, Westgren und Phragmén, Hansen, Matsuda, Carson, Eash und Upthegrove, Isawa und Obinata, Owen und Iball u. a.), ist die Löslichkeit von Zinn in Kupfer praktisch unabhängig von der Temperatur. Konobejewski und Tarassowa[1]) entdeckten jedoch kürzlich überraschenderweise auf röntgenographischem Wege, daß sich die α-Kupfer-Zinn-Mischkristalle im metastabilen, unterkühlten Zustand befinden und nur dann zerfallen, wenn man die innere freie Energie durch Kaltbearbeitung erhöht.

Bei den vorliegenden Versuchen sind nun 3 bzw. 2,5% Ni in das Raumgitter des Kupfers eingebaut. Ein Vergleich der Aushärtungsgeschwindigkeiten im abgeschreckten und in wachsendem Maße kalt verformten Material

[1]) S. Konobejewski u. W. Tarassowa, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 848, 1934.

beweist (gemäß Fig. 1 und 2) die bedeutende Vergrößerung der Atombeweglichkeit bei niedrigen Temperaturen dank der durch Kaltbearbeitung aufgespeicherten potentiellen Energie, d. h. der Verdrängung der Hüllenelektronen in energiereichere Bahnen. Van Liempt[1]) hat rechnungsmäßig nachgewiesen, daß ein Atom mit Zusatzenergie schon bei viel kleinerer Amplitude platzwechlungsfähig ist als ein undeformiertes Atom. Einen interessanten Weg, aus Änderungen im Temperaturverlauf des Emaniervermögens radioaktiv indizierter Metalle Rückschlüsse zu ziehen auf Änderungen im Schwingungszustand der Atome dieser Metalle beschreitet neuerdings Werner[2]). Eine Berechnung der inneren Energie U durch Differenzierung der Gleichung

$$U = 9\,R\,T\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3\,\mathrm{d}\,x}{e^x - 1}$$

($\Theta = \nu_g h/k$ = charakteristische Temperatur in Debyes Theorie der spez. Wärme fester Körper[3]); $x = kT/h\nu$: h = Plancksches Wirkungsquantum, k = Boltzmannsche Konstante, ν_g = Grenzfrequenz der Atomschwingungen) ergibt z. B. bei einer um 29% verformten Goldprobe eine Zunahme der Energie um 15%. Aus der Aufweitung und Verschiebung der Interferenzlinien und durch Vergleich mit den durch Wärmezufuhr hervorgerufenen analogen Ausdehnungen des Gitters berechnete Wood[4]) die durch Kaltbearbeitung im Kupfer aufgespeicherte potentielle Energie zu 1,7 cal/g Cu bei maximaler Gitterverzerrung. Andererseits fanden Taylor und Quinney[5]) auf zwei verschiedenen Wegen (Temperaturmessung der Oberfläche und kalorimetrische Bestimmung), daß durch Torsion bzw. Stauchung mehr als 14 cal/g bzw. 15 cal/g Cu maximal als latente Energie im Kupfer aufgespeichert werden kann. Auf die quantitativen Unterschiede soll hier nicht näher eingegangen werden. Sie sind sicherlich nicht durch die Verformungsart zu erklären, sondern wahrscheinlich dadurch, daß die Woodsche röntgenographische Methode nicht quantitative Ergebnisse liefert. Qualitativ sei aber mit Bezug auf Fig. 1 und 2 festgestellt, daß angesichts der Erhöhung der Gesamtgitterenergie es nicht weiter überraschend ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine derartige Beschleunigung ohne Erhöhung der Temperatur oder Veränderung der Konzentration aufweist.

---

[1]) J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorg. Chem. **195**, 366, 1931. — [2]) O. Werner, Naturwissensch. **23**, 456, 1935. — [3]) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **39**, 789, 1912. — [4]) W. A. Wood, Phil. Mag. (7) **18**, 495, 1934. — [5]) G. I. Taylor u. H. Quinney, Proc. Roy. Soc. London **143**, 307, 1934.

Wenn die experimentellen Befunde Dahls an berylliumhaltigem Kupfer nicht mit den vorliegenden Ergebnissen in Einklang stehen, so muß daran erinnert werden, daß Beryllium-Kupfer insofern nicht ein geeignetes Versuchsmaterial darstellt, als es unter den aushärtbaren Knetlegierungen gewissermaßen eine Sonderstellung einnimmt. Es ist nämlich bisher noch keine Nichteisenlegierung bekanntgeworden, die ausgehärtetes Beryllium-Kupfer an Festigkeit übertroffen hätte. Eine geringe Erhöhung der Konzentration im Berylliumgehalt kann angesichts der Stellung von Beryllium im periodischen System, der stöchiometrischen Zusammensetzung der Vergütungsphase und des Verlaufes der α-Phasengrenze eine sprungartige Erhöhung der Vergütungsfestigkeit nach sich ziehen. Leider überspringt Dahl in seinen Versuchen durch Erhöhung des Berylliumgehaltes von 0,7 auf 2,0% den „kritischen" Konzentrationsbereich. Zeigen schon seine Härte-Anlaßzeitkurven im 0,7%igen Be-Cu beim Anlassen bei 250 und 300° gewisse Unregelmäßigkeiten, denen weiter keine Beachtung geschenkt wurde, so hätte eine um 70% gewalzte Probe mit etwa 1,2% Be bei einer Anlaßtemperatur von etwa 300 bis 325° sicherlich zu einer teilweisen Addition von Kalthärtung und Vergütungshärtung geführt, obwohl „der Festigkeitswert durch Kaltverformung höher liegt als die Vergütungsfestigkeit".

Allerdings weist Dahl auch auf die Unmöglichkeit hin, kalt gewalztes Duralumin durch eine nachträgliche Aushärtung noch weiter zu verfestigen. Jedoch muß daran erinnert werden, daß eine Addition von Kalthärtung und Vergütung prinzipiell möglich ist, wenn die Vergütung zuerst vorgenommen wird.

D. Zusammenfassung. 1. Es wird eine Unterstützung der Auffassung, daß Kaltbearbeitung die Atome selber beeinflußt, im experimentellen Befund gesehen, daß eine Addition von Kalthärtungs- und Ausscheidungseffekten möglich ist, selbst wenn letztere geringer ist als erstere.

2. Mit wachsenden Verformungsgraden werden die zusätzlichen Ausscheidungseffekte geringer, was auf eine gerichtete Diffusion und ein vektorielles Wachsen der Kristallkeime zurückgeführt wurde.

3. Die maximal erreichbare Festigkeit bei aushärtbaren Zinnbronzen mit geringem Nickelgehalt ist unabhängig davon, in welcher Reihenfolge Kalthärtung und Ausscheidungshärtung vorgenommen wird.

4. Es wurde eine sehr erhebliche Beschleunigung der Entmischung der festen α-Lösung im kalt bearbeiteten Material beobachtet und der Erhöhung der Gesamtgitterenergie zugeschrieben.

Der Einfluß von Fremdgasen auf die hohen Hauptserienlinien des Natriums.

Von **Chr. Füchtbauer** und **P. Schulz** in Rostock.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Oktober 1935.)

Es wird die *Verbreiterung* der Linien des Natriumserienendes durch Helium, Neon, Argon, Wasserstoff und Stickstoff gemessen. Bei allen Gasen sinkt die Breite mit der Seriengliedzahl und nimmt schließlich einen konstanten Grenzwert an. Der Endwert ist als unabhängig vom absorbierenden Alkali anzusehen und hängt nur vom Fremdgas ab. Vom Helium abgesehen wachsen die Endbreiten der Edelgase wie die Grenzverschiebungen mit der Ordnungszahl. Die Wirkung der Gase ist am Serienende eine ganz andere als am Serienanfang. Die vorhandenen *Unsymmetrien* gehen nach Rot.

In einer früheren Untersuchung über die *Verschiebung* der hohen Hauptserienlinien des Natriums bzw. des Kaliums durch Helium, Neon, Argon und Stickstoff[1]) wurde festgestellt, daß bei etwa $1s - 16p$ ein konstanter Grenzwert erreicht wird. (Nur bei Neon wird der Grenzwert erst etwas später erhalten.) Der Grenzwert der Verschiebung hängt nur vom Störgas, nicht vom absorbierenden Alkali ab. Auch die Verschiebungen durch Quecksilber, Xenon[2]) und Krypton[3]) nehmen konstante Endwerte an.

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist nun, das Verhalten der *Halbwertsbreiten* am Serienende genau zu verfolgen. Teilergebnisse dieser Arbeit wurden schon auf der Physikertagung in Pyrmont 1934 mitgeteilt[4]): bei Helium bzw. Argon als Störgas nehmen die Breiten zum Serienende hin ab und erreichen einen konstanten Grenzwert. Ein ganz analoges Verhalten zeigen nun auch die Gase Neon, Stickstoff und Wasserstoff.

Versuchsanordnung.

Die Lichtquelle wurde durch das Absorptionsrohr hindurch auf den Spektrographenspalt abgebildet. Als Absorptionsrohr diente ein nahtlos gezogenes Nickelrohr von 175 cm Länge und 22×26 mm² Durchmesser. Es war abgeschlossen durch aufschraubbare Verschlußkappen mit Quarzfenstern. Das Nickelrohr befand sich in einem Ofen von 130 cm Länge, der elektrisch geheizt wurde. Die Wicklung des Ofens war bifilar. Um die Temperatur möglichst längs der ganzen Ofenlänge konstant zu halten, war

---

[1]) Chr. Füchtbauer, P. Schulz u. A. F. Brandt, ZS. f. Phys. **90**, 403, 1934. — [2]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, ebenda **93**, 806, 1935. — [3]) Chr. Füchtbauer u. H. J. Reimers, ebenda **95**, 1, 1935. — [4]) Chr. Füchtbauer, ZS. f. techn. Phys. **15**, 552, 1934 sowie Phys. ZS. **35**, 975, 1934.

die Wicklung derart angezapft, daß zu ihrem mittleren Teil ein Widerstand parallel gelegt werden konnte. Durch etwas stärkeres Heizen der Enden wurde erreicht, daß die Temperatur bis etwa 10 cm vom Ende im ganzen Ofen konstant war. Die aus dem Ofen herausragenden Enden des Absorptionsrohres waren mit einer Kühlung versehen, so daß die von außen mit Siegellack abgedichteten, fest aufgeschraubten Verschlußkappen vollkommen kühl blieben. Die Temperatur wurde mit einem Silber-Konstantan-Thermoelement gemessen. Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe, die ein sehr gutes Kontinuum lieferte.

Bei der Verbreiterung mit Helium hatte der verwendete Spektrograph fünf Cornuprismen und Quarzlinsen $f = 125$ cm. Die Dispersion betrug im benutzten Gebiet 1,2 bis 1,5 Å/mm. Bei einer Breite von etwa 0,260 mm auf der Platte fließen die Linien vom Glied $1s - 22p$ an in ihren äußersten Teilen ineinander. Schmäler darf man die Linien nicht machen, da sonst die Genauigkeit der Ausmessung leiden würde. Wir haben deshalb für die anderen Gase einen Spektrographen von $2^1/_2$ Quarzprismen[1]) in Autokollimation mit einer Linse von 300 cm Brennweite benutzt. Die Dispersion betrug 0,487 Å/mm bei der Linie $1s - 9p$ bis 0,340 Å/mm bei $1s - 26p$, war also etwa dreimal so groß wie beim anderen Spektrographen. Wir konnten mit entsprechend niedrigerem Druck arbeiten. Bei einer Breite von über 0,5 mm auf der Platte konnten wir bis $1s - 26p$ messen.

Der Intensitätsverlauf der Absorptionslinien wurde photographisch-photometrisch bestimmt. Die Ausmessung der Platten geschah mit einem Waibelschen Photometer mit einer Selensperrschichtphotozelle der SAF. In jeder einzelnen Linie wurden etwa 30 Punkte photometriert.

Zur Festlegung der Intensitätskurven dienten drei Uviolglasplättchen[2]), deren Durchlässigkeiten vorher gemessen waren. Sie lagen bei den Aufnahmen auf solchen Stellen der Platte, wo zwischen den Linien noch genügend Platz war.

Um die Durchlässigkeiten in dem von uns verwendeten Bereich zu erhalten, bestimmten wir zunächst die Durchlässigkeit eines Stufenfilters aus Quarz von Zeiss mit fünf platinzerstäubten Streifen von 2 mm Breite für die im Hochdruckbogen ziemlich starke Quecksilberlinie 2483.

Zu diesem Zwecke zerlegten wir das Licht der Quecksilberlampe in einem Monochromator und blendeten soweit ab, daß nur die Hg-Linie 2483

---

[1]) Die beiden Cornuprismen 85 × 50 mm² waren von Steinheil-München in ausgezeichneter Beschaffenheit geliefert. — [2]) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

auf die Kathode einer wasserstoffgefüllten Platinphotozelle[1]) fiel. Der Photostrom wurde mit dem Edelmannschen Einfadenelektrometer nach der Auflademethode gemessen. Die Leitungen mußten sehr sorgfältig auf Bernstein isoliert und elektrostatisch geschützt sein.

Dann wurde eine Aufnahme in unserem Spektralgebiet mit dem Stufenfilter gemacht; dabei lagen die Uviolglasblättchen auf der Platte genau an den Stellen des Kontinuums, wo sie für die Breitenaufnahmen benutzt wurden.

Mit Hilfe des Stufenfilters wurde die Schwärzungskurve gezeichnet und hieraus die Durchlässigkeiten der Uviolglasblättchen bestimmt. Die Durchlässigkeiten wurden so zu 49,2, 26,3 und 17,1% erhalten. Dieses etwas umständliche Verfahren der Durchlässigkeitsbestimmung wurde gewählt, da sich in unserem Bereich die Absorption durch die Blättchen ziemlich schnell mit der Wellenlänge ändert.

Die verwendeten Platten waren Eisenberger-Ultrarapid, die wegen ihres feinen Korns bevorzugt wurden.

Die Schwärzungen bei den Spektralaufnahmen wurden so eingerichtet, daß wir uns im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve befanden.

Hervorzuheben ist noch die Reinheit der verwendeten Edelgase, die uns von der Linde A. G. zur Verfügung gestellt wurden. Nach ihren Angaben betrug die Verunreinigung sicher weniger als $^1/_2$%. Beim Neon mit seiner relativ kleinen Breite ist dies wesentlich.

Ergebnisse.

Helium. Tabelle 1 enthält die gemessenen Halbwertsbreiten[2]) in Å und cm^{-1}. In Fig. 1 sind die Breiten aufgetragen. Die Werte sind dabei auf Druck und Temperatur der Aufnahme mit $T = 769{,}1^0$ abs., $p = 7{,}95$ Atm. reduziert. Wir haben hierzu eine Abhängigkeit proportional dem Druck und umgekehrt proportional mit der Wurzel aus der Temperatur im Sinne der Lorentzschen Stoßtheorie vorausgesetzt. Ob diese Temperaturabhängigkeit die richtige ist, ist noch zweifelhaft. Doch macht es bei diesen sehr kleinen Reduktionen nur sehr wenig aus. Aus Fig. 1 und Tabelle 1 sieht man deutlich Sprünge beim Übergang zu höherem Natriumdampfdruck, der für die richtige Absorption der höheren Linien nötig war. Im Gegensatz zur Verschiebung ist bei der Breite der Eigendampfdruck sehr merkbar.

[1]) Sie hat den Vorzug, daß sie für die intensiven Hg-Linien mit $\lambda > 2537$, die im Streulicht vorhanden sein müssen, unempfindlich ist. — [2]) Also den Abstand der zwei Punkte zu beiden Seiten des Maximums, an denen der Absorptionskoeffizient nk auf die Hälfte seines Maximalwertes gesunken ist.

Tabelle 1.
Verbreiterung des Natriumserienendes durch Helium.

Linie	Å	cm^{-1}
$p = 7{,}52$ Atm.; $T = 723{,}8^0$ abs.		
$1s - 9p$	0,685	10,9
$p = 7{,}77$ Atm.; $T = 747{,}3^0$ abs.		
$1s - 10p$	0,599	9,76
$1s - 11p$	0,497	8,18
$1s - 12p$	0,419	6,95
$p = 7{,}95$ Atm.; $T = 769{,}1^0$ abs.		
$1s - 13p$	0,401	6,70
$1s - 14p$	0,382	6,40
$1s - 15p$	0,357	5,99
$1s - 16p$	0,351	5,90
$p = 8{,}30$ Atm.; $T = 805{,}8^0$ abs.		
$1s - 16p$	0,398	6,54
$1s - 17p$	0,361	6,09
$1s - 18p$	0,344	5,81
$1s - 19p$	0,333	5,64
$1s - 20p$	0,324	5,50
$1s - 21p$	0,320	5,44

Tabelle 2.
Verbreiterung des Natriumserienendes durch Stickstoff.

Linie	Å	cm^{-1}
$p = 1{,}39$ Atm.; $T = 701{,}5^0$ abs.		
$1s - 9p$	0,387	6,23
$1s - 10p$	0,313	5,11
$1s - 11p$	0,266	4,38
$1s - 12p$	0,238	3,94
$1s - 13p$	0,209	3,49
$p = 1{,}46$ Atm.; $T = 738{,}6^0$ abs.		
$1s - 14p$	0,243	4,06
$1s - 15p$	0,226	3,80
$1s - 16p$	0,212	3,57
$p = 1{,}48$ Atm.; $T = 755{,}8^0$ abs.		
$1s - 18p$	0,214	3,62
$1s - 19p$	0,203	3,45
$1s - 20p$	0,202	3,43
$1s - 21p$	0,195	3,31
$1s - 22p$	0,193	3,28
$1s - 23p$	0,192	3,27
$1s - 24p$	0,193	3,29
$1s - 25p$	0,192	3,27

Tabelle 3.
Verbreiterung des Natriumserienendes durch Neon.

Linie	Å	cm^{-1}
$p = 7{,}67$ Atm.; $T = 706{,}8^0$ abs.		
$1s - 9p$	0,458	7,37
$1s - 10p$	0,378	6,16
$1s - 11p$	0,325	5,35
$1s - 12p$	0,286	4,75
$1s - 13p$	0,270	4,50
$1s - 14p$	0,262	4,40
$1s - 15p$	0,252	4,22
$1s - 16p$	0,240	4,05
$p = 8{,}06$ Atm.; $T = 743{,}5^0$ abs.		
$1s - 18p$	0,258	4,36
$1s - 20p$	0,244	4,14
$1s - 21p$	0,244	4,15
$1s - 22p$	0,246	4,18

Tabelle 4.
Verbreiterung des Natriumserienendes durch Wasserstoff.

Linie	Å	cm^{-1}
$p = 1{,}47$ Atm.; $T = 722{,}7^0$ abs.		
$1s - 11p$	0,318	5,23
$1s - 12p$	0,271	4,50
$1s - 13p$	0,246	4,10
$1s - 15p$	0,204	3,42
$1s - 17p$	0,188	3,18
$p = 1{,}48$ Atm.; $T = 792{,}6^0$ abs.		
$1s - 18p$	0,227	3,84
$1s - 19p$	0,214	3,63
$1s - 20p$	0,202	3,42
$1s - 22p$	0,201	3,42
$1s - 23p$	0,189	3,22
$1s - 24p$	0,186	3,17
$1s - 25p$	0,187	3,18
$1s - 26p$	0,189	3,23

Die Breiten nehmen in unserem Gebiet zunächst schnell, dann langsamer ab. Mit $1s - 21p$ scheint ein konstanter Endwert erreicht zu sein.

Stickstoff. Die Messungen sind in Tabelle 2 und Fig. 2 enthalten. Dabei sind für die Figur die Breiten auf die Versuchsdaten der Aufnahme mit $T = 738{,}6^0$ abs., $p = 1{,}46$ Atm. wie oben reduziert worden. Wir haben wie beim Helium einen Abfall mit der Seriengliedzahl, bis schließlich bei $1s - 22p$ ein Endwert erreicht wird. Er bleibt innerhalb der Versuchsfehler vollkommen konstant bis zur letzten gemessenen Linie $1s - 25p$. Der Eigendampfdruck macht sich wieder durch Unstetigkeiten beim Zusammenfügen zweier Aufnahmen mit verschiedenen Temperaturen bemerkbar.

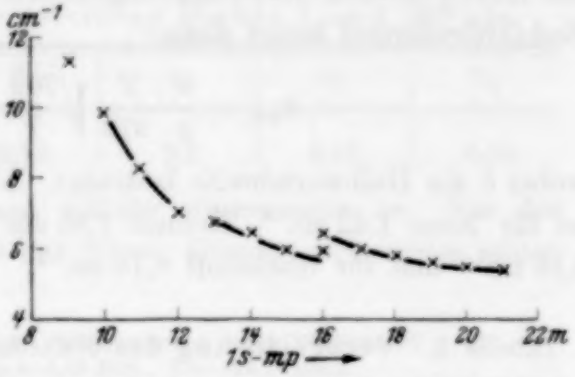


Fig. 1. Verbreiterung durch Helium ($p = 7{,}95$ Atm., $T = 769{,}1^0$ abs.).

Neon. Wie schon bei den Verschiebungsmessungen festgestellt wurde, zeichnet sich Neon durch geringe Breite aus. Die verwendeten Drucke

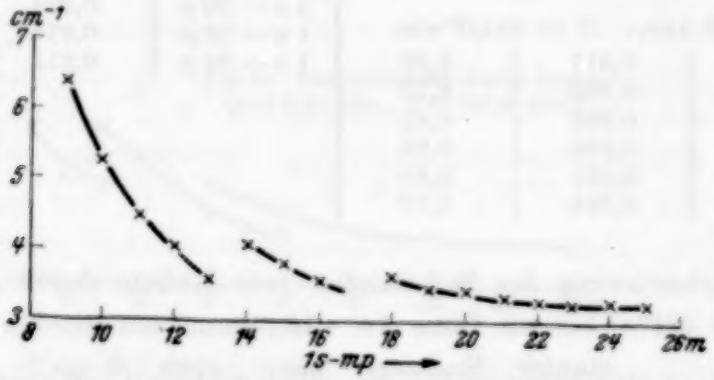


Fig. 2. Verbreiterung durch Stickstoff ($p = 1{,}46$ Atm., $T = 738{,}6^0$ abs.).

sind deshalb höher als die bei den anderen Gasen. Tabelle 3 und Fig. 3 geben die Verhältnisse wieder. Wir sehen wieder den Abfall mit der Seriengliedzahl und die Konvergenz gegen einen Grenzwert. Von $1s - 20p$ ab ändert sich die Breite nicht mehr merklich.

Wasserstoff. In Tabelle 4 und Fig. 4 sind die Messungen enthalten. Wasserstoff verhält sich ebenso wie die anderen Gase. Der konstante Endwert ist bei $1s - 24p$ erreicht.

Argon. Auch das Argon zeigt ein ganz analoges Verhalten. Tabelle 5 und Fig. 5 zeigen die Meßergebnisse. Ab $1s - 22p$ sind die Breiten innerhalb der Versuchsfehler konstant.

Zum Vergleich der verschiedenen Endbreiten reduzieren wir ihre Werte auf die relative Dichte 1 und die Temperatur der Natrium-Argonmessungen 762° abs. Als Temperaturabhängigkeit wird wieder die von der Lorentzschen Stoßdämpfungstheorie verlangte vorausgesetzt. Unsere Reduktionsformel lautet dann:

$$b_{red} = \frac{b \cdot T}{p \cdot 273} \sqrt{\frac{762}{T}} = \frac{b\sqrt{T \cdot 762}}{p \cdot 273},$$

wobei b die Halbwertsbreite bedeutet. Als reduzierte Breiten erhalten wir so für Neon 1,42 cm^{-1}, Helium 1,88 cm^{-1}, Argon 4,45 cm^{-1}, Wasserstoff 6,16 cm^{-1} und für Stickstoff 6,16 cm^{-1}.

Tabelle 5. Verbreiterung des Natriumserienendes durch Argon.

Linie	Å	cm^{-1}	Linie	Å	cm^{-1}
$p = 2{,}10$ Atm.; $T = 694{,}3°$ abs.			$p = 2{,}26$ Atm.; $T = 762{,}0°$ abs.		
$1s - 9p$	0,320	5,15	$1s - 14p$	0,260	4,45
$1s - 10p$	0,275	4,48	$1s - 16p$	0,238	4,02
$1s - 11p$	0,266	4,38	$1s - 18p$	0,223	3,78
$p = 2{,}20$ Atm.; $T = 741{,}0°$ abs.			$1s - 20p$	0,224	3,81
$1s - 11p$	0,317	5,22	$1s - 22p$	0,214	3,64
$1s - 12p$	0,288	4,78	$1s - 24p$	0,211	3,59
$1s - 13p$	0,265	4,42			
$1s - 14p$	0,238	3,98			
$1s - 15p$	0,231	3,88			
$1s - 16p$	0,224	3,77			

Die Verbreiterung des Serienendes vom Kalium durch Argon ist bei 4 Atm. und 481° C bis zur Linie $1s - 14p$ gemessen worden[1]). Als konstanter Endwert kann etwa 6 cm^{-1} angenommen werden. Wird dieser Wert auf die relative Dichte 1 und die absolute Temperatur 762° reduziert, so erhält man als Grenzbreite 4,16 cm^{-1}. Die Abweichung von unserem beim Natrium gemessenen Wert 4,45 cm^{-1} beträgt $6^1/_2$%. Sie kann ihre Erklärung in der verschiedenen Wirkung des Eigendampfdruckes finden. Es ist also die Annahme gerechtfertigt, daß die Fremdgasverbreiterung am Serienende unabhängig vom absorbierenden Alkali ist. Wir können

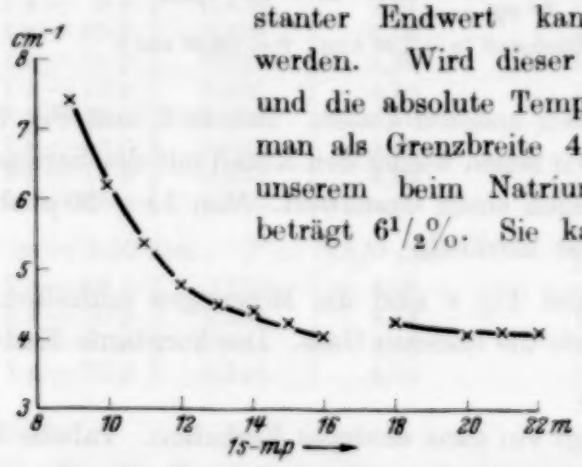


Fig. 3. Verbreiterung durch Neon. ($p = 7{,}67$ Atm., $T = 706{,}8°$ abs.).

deshalb unmittelbar die Endbreiten von Cäsium-Xenon[1]) und Cäsium-Krypton[2]) mit unseren vergleichen. Wir fassen die gesamten *am Serienende gemessenen Breiten* in Tabelle 6 zusammen:

Tabelle 6. Endbreiten bei der relativen Dichte 1 und 762° abs.

He	Ne	Ar	Kr	X	H_2	N_2
1,88	1,42	4,45	8,12	9,7	6,16	6,16

Die Breiten der Edelgase nehmen mit der Atomnummer zu. Nur das Helium zeigt eine größere Breite als das Neon. Dieselbe Reihenfolge zeigen

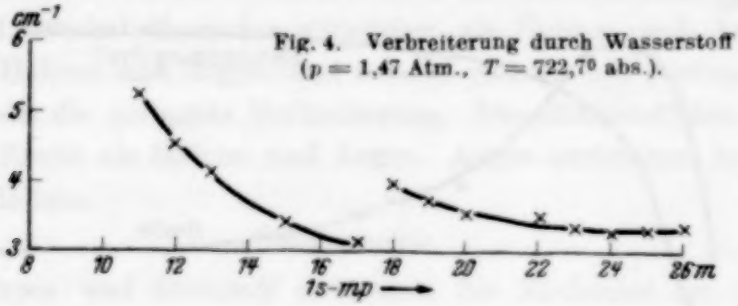


Fig. 4. Verbreiterung durch Wasserstoff ($p = 1{,}47$ Atm., $T = 722{,}7°$ abs.).

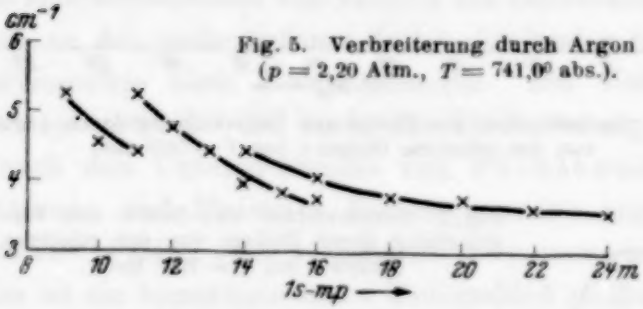


Fig. 5. Verbreiterung durch Argon ($p = 2{,}20$ Atm., $T = 741{,}0°$ abs.).

auch die Δ_a-Anteile der *Verschiebungen*, wie aus früheren Arbeiten[3]) hervorgeht. Tabelle 7 enthält die Δ_a-Anteile der Verschiebungen bei der relativen Dichte 1 und 762° abs.:

Tabelle 7. Δ_a-Anteile der Verschiebungen bei der relativen Dichte 1 und 762° abs.

He	Ne	Ar	Kr	X	N_2
6,1 (viol.)	0,7 (viol.)	7,95 (rot)	17,2 (rot)	31,6 (rot)	3,48 (viol)

[1]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, l. c. — [2]) Chr. Füchtbauer u. H. J. Reimers, l. c. — [3]) Chr. Füchtbauer, P. Schulz u. A. F. Brandt, l. c., sowie Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, l. c. und Chr. Füchtbauer u. H. J. Reimers, l. c. Mit Δ_a ist der vom Wirkungsquerschnitt des Störgases gegenüber langsamen Elektronen abhängende Anteil der Verschiebung bezeichnet.

In Tabelle 8 vergleichen wir jenen Verschiebungsanteil mit der Breite. Auch die $\Delta_{o_{red}}/b_{red}$ zeigen noch dieselbe Reihenfolge für die Edelgase:

Tabelle 8. Δ_o/b bei der relativen Dichte 1 und 762° abs.

He	Ne	Ar	Kr	X	N_2
3,2	0,5	1,8	2,1	3,3	0,56

Am Serienende sind die Verschiebungen mit Ausnahme der von Neon und Stickstoff größer als die Breiten. Am Serienanfang liegen die Verhältnisse ganz anders: Für alle bis jetzt gemessenen Gase ist dort die Breite

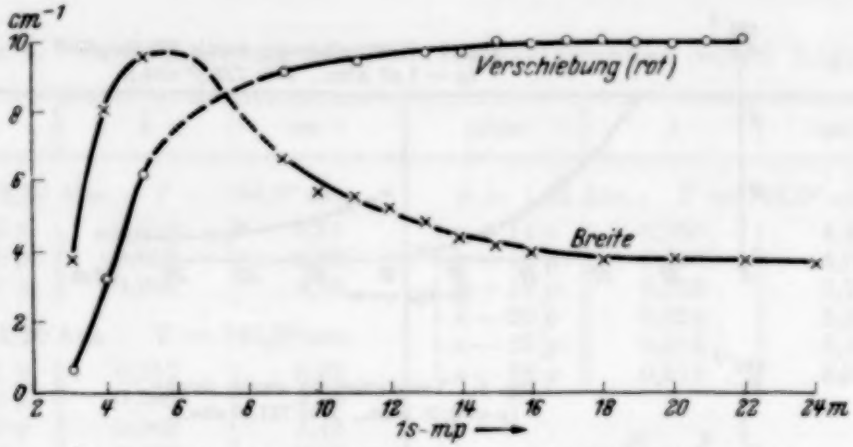


Fig. 6. Serienverlauf von Breite und Verschiebung durch Argon von der relativen Dichte 1 bei $T = 762°$ abs.

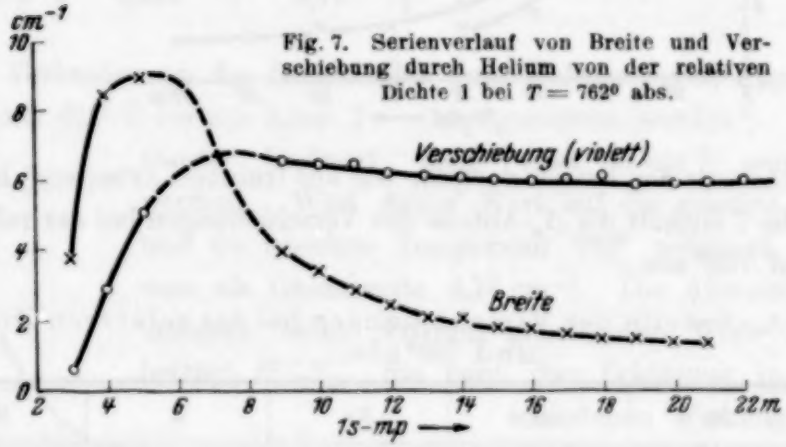


Fig. 7. Serienverlauf von Breite und Verschiebung durch Helium von der relativen Dichte 1 bei $T = 762°$ abs.

bedeutend größer — meist etwa dreimal so groß — als die Verschiebung[1]). Als Beispiel geben wir den Serienverlauf von Argon und Helium in den Fig. 6 und 7 wieder. Es sind die Breiten und Verschiebungen bei der relativen

[1]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, ZS. f. Phys. **87**, 89, 1933; F. Gössler u. H. E. Kundt, ebenda **89**, 63, 1934.

Dichte 1 und 762^0 abs. aufgetragen. Die Endbreiten sind dabei stetig an die bei dem jeweils niedrigsten Eigendampfdruck gemessenen Werte angefügt.

Man sieht: *Breite und Verschiebung ändern sich ganz unabhängig voneinander.*

Die Verbreiterung steigt bei allen Störgasen zunächst mit der Seriengliedzahl stark an, fällt wieder und nimmt dann schließlich einen konstanten Grenzwert an. Das Maximum der Breiten dürfte etwa bei $1s - 5p$ bzw. $1s - 6p$ liegen.

Die Art der Wirkung der Fremdgase ist am Serienanfang und am Serienende ganz verschieden. Neon verbreitert am Serienanfang geringer als Stickstoff, Stickstoff wieder schwächer als Helium und Argon. Die Breiten von Helium und Argon sind nahezu gleich. Am Serienende zeigt Neon gleichfalls die geringste Verbreiterung. Der Stickstoff hat hier aber eine größere Breite als Helium und Argon. Argon verbreitert beträchtlich stärker als Helium.

Unsymmetrie.

Neon, Argon und Stickstoff verbreitern die Na*-Linien am Serienende nach Rot.* Die Halbwertsbreiten von Helium am Serienende sind nur wenig unsymmetrisch, an den mehr äußeren Teilen der Linien ist aber eine ausgeprägte Unsymmetrie nach Rot vorhanden. Die *Verbreiterung durch Wasserstoff ist symmetrisch.* Da auch die Verbreiterung durch Krypton und Xenon nach den Untersuchungen von Füchtbauer und Gössler sowie Füchtbauer und Reimers Rotunsymmetrie zeigt, *geht in allen bisher untersuchten Fällen eine vorhandene Unsymmetrie am Serienende nach Rot.* Dies ist ein bemerkenswerter Unterschied zu den Unsymmetrien am Serienanfang. Argon zeigte auch dort bei den Linien $1s - 3p$ bis $1s - 5p$ Rotunsymmetrie. Beim Stickstoff wie beim Neon war ein Übergang von der Rotunsymmetrie bei $1s - 3p$ zur Violettunsymmetrie bei $1s - 4p$ bzw. $1s - 5p$ beobachtet worden. *Bei diesen Gasen findet also ein nochmaliger Wechsel der Unsymmetrie gegen das Serienende hin statt.*

Der Helmholtz-Gesellschaft sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir unseren wärmsten Dank für Unterstützung der Anschaffung und des Baues von Apparaten aus. Der eine von uns dankt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Gewährung eines Stipendiums. Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen (Höllriegelskreuth bei München) sind wir für Überlassung sehr reiner Edelgase zu großem Dank verpflichtet.

Rostock, Physikalisches Institut, den 24. September 1935.

Ein Verstärker für Ströme von der Größenordnung 10^{-13} Amp.

Von **Hannes Alfvén** in Upsala.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1935.)

Es wird ein Röhrenverstärker beschrieben, der den Spannungsverlauf am ersten Gitter nach der Zeit differentiiert. Hierdurch wird es möglich, Ströme von der Größenordnung 10^{-13} Amp. formgetreu zu verstärken und oszillographisch zu registrieren.

Um die Ionisationskurve eines einzelnen α- oder H-Teilchens zu registrieren[1]), muß man einen sehr schwachen Strom $i(t)$ (von der Größenordnung 10^{-13} Amp.), der während einiger hundertstel Sekunden dauert, soviel verstärken, daß er oszillographiert werden kann. Zu diesem Zweck ist ein Röhrenverstärker notwendig. Dieser verstärkt aber die am Gitter der ersten Röhre gelegte Spannung, und deshalb muß der Stromverlauf $i(t)$ in einen Spannungsverlauf umgewandelt werden. Weil der Strom sehr klein ist, kann dies nur in der Weise ausgeführt werden, daß der Strom die kleine Kapazität C_g des Gitters auflader. Der Spannungsverlauf am Gitter wird dann

$$V(t) = \frac{1}{C_g} \int_0^t i(t)\,\mathrm{d}t. \tag{1}$$

$V(t)$ kann nun in gewöhnlicher Weise beliebig verstärkt werden. Wenn wir aber gerade *den Strom* i registrieren wollen, müssen wir V differentiieren. Ein Verstärker, der sehr schwache Ströme formgetreu verstärken soll, muß also in der Weise gebaut werden, daß der der letzten Röhre angeschaltete Oszillograph mit einem Strom gespeist wird, der der Zeitableitung der am ersten Gitter liegenden Spannung proportional ist. — Weiter muß man verlangen, daß die Empfindlichkeit so groß wie möglich ist.

Die Schaltung. Die prinzipielle Schaltung des Verstärkers ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der zu verstärkende Strom $i(t)$ ladet das Gitter der ersten Röhre auf. Die folgenden Röhren sind durch Widerstand-Kapazität-Kreise verbunden und die Anode der vierten Röhre ist an den Oszillographen geschaltet. Es wird verlangt, daß der Strom I im Oszillographen ein getreues Bild des Stromes i geben soll, d. h. $I = F \cdot i$. — Da der Verstärker zum Registrieren von α-Teilchen gebraucht werden soll, besteht i aus Strom-

[1]) H. Alfvén, Nature **136**, 70, 1935; ZS. f. Phys. **97**, 718, 1935.

stößen, die einige hundertstel Sekunden dauern und deren Stromstärke einige 10^{-13} Amp. beträgt.

Von den Widerstand-Kapazität-Kreisen zwischen den Röhren haben der erste und der dritte Zeitkonstanten, die im Verhältnis zur Dauer der

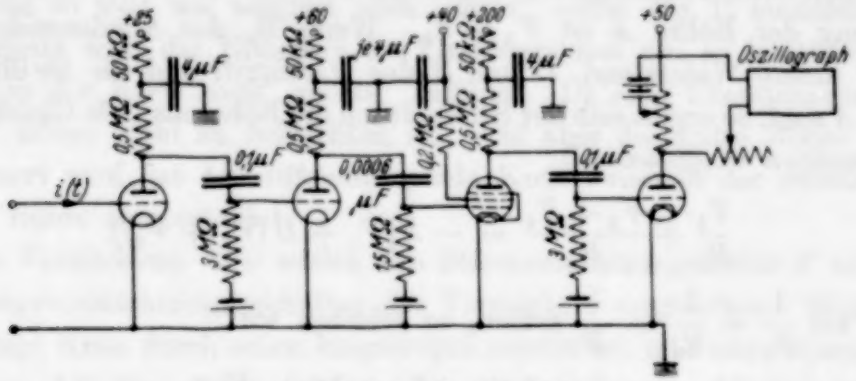


Fig. 1. Schaltung des Verstärkers.

Stromstöße groß sind: das Produkt CR beträgt 0,3 Sek. Auch der Gitterkreis der ersten Röhre hat eine große Zeitkonstante. Zwar ist die Gitterkapazität C_g klein (die scheinbare Kapazität bei 7maliger Verstärkung beträgt etwa $2 \cdot 10^{-11}$ Farad), aber das Gitter ist gut isoliert (Isolationswiderstand $> 10^{12}\,\Omega$) und die Gitterströme sind klein, sodaß $CR > 1$ Sek. ist. — Die Röhren geben in Verbindung mit diesen Kreisen eine Verstärkung der kurzen Stromstöße, die der Gleichstromverstärkung nahekommt.

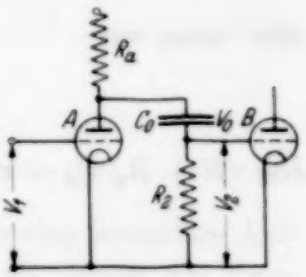


Fig. 2.

Die Differentiation. Der zweite der Zwischenkreise hat aber eine sehr kleine Zeitkonstante, und durch diesen findet die Differentiation statt[1]). Um dies zu erläutern, betrachten wir Fig. 2.

Die Gitterspannung V der ersten Röhre ist nach $f$maliger Verstärkung dem Gitter der Röhre A zugeführt. Wir haben also nach (1)

$$V_1 = fV = \frac{f}{C_g} \int_0^t i\,dt. \tag{2}$$

Andererseits ist der Strom I des Oszillographen gegen die Gitterspannung V_2 der Röhre B proportional:

$$I = S' V_2. \tag{3}$$

[1]) Beim Zählen von α-Strahlen in Gegenwart von γ-Strahlen verwenden Wynn-Williams u. Ward, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 391, 1931, einen kurzzeitigen Kreis, um eine Verzerrung („Artificial Distortion") hervorzurufen.

Wenn nun V_0 die Spannung des Kondensators C_0 ist, so ergibt sich

$$C_0 \frac{\mathrm{d}V_0}{\mathrm{d}t} = \frac{V_2}{R_2}, \tag{4}$$

wo R_2 den Gitterableitungswiderstand der Röhre B bedeutet. Die Anodenspannung der Röhre A ist $V_2 + V_0$. Wenn R_a der Anodenwiderstand, R_i der innere Widerstand, D und S der Durchgriff und die Steilheit der Röhre A sind, so ergibt sich der Strom durch die Röhre als (alle Gleichstromkomponenten weggelassen!):

$$\frac{V_2}{R_2} + \frac{V_2 + V_0}{R_a} = -S[V_1 + D(V_2 + V_0)]. \tag{5}$$

Wenn wir $\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_a} = \frac{1}{R}$ setzen, so erhalten wir

$$V_1 = -\frac{1}{S}\left[V_2\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_2}\right) + \frac{V_0}{R}\right].$$

In dieser Gleichung setzen wir (2) ein und differenzieren nach t. Mit Hilfe von (3) und (4) bekommen wir dann

$$i = -\frac{C_g}{f S S'} \frac{1}{R R_2 C_0}\left[I + (R + R_2) C_0 \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t}\right],$$

oder wenn wir

$$-\frac{C_g}{f S S'} \frac{1}{R R_2 C_0} = \frac{1}{F} \tag{6}$$

und $(R + R_2) C_0 = \tau$ setzen:

$$i = \frac{1}{F}\left(I + \tau \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t}\right). \tag{7}$$

Ist nun die Zeitkonstante τ des Kreises unendlich klein, so haben wir $I = Fi$, und der Strom i ist formgetreu verstärkt. In der Praxis muß aber τ einen endlichen Wert haben, was eine kleine Verzerrung gibt (endliche Einstellzeit). Man kann aber aus (6) den ursprünglichen Strom i genau berechnen, wenn man den Strom I registriert hat. Ist τ sehr klein, so kann der Korrektionsterm $\tau \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t}$ immer vernachlässigt werden, wenn die Kurve nicht sehr steil verläuft, d. h. $\mathrm{d}I/\mathrm{d}t$ sehr groß ist.

Bei der Wahl der Größe C_0 und R_2, wenn τ gegeben ist, muß man beobachten, daß die Verstärkung F gegen $R R_2 C_0$ proportional ist. Deshalb soll $R R_2 C_0 = \tau R \frac{R_2}{R_2 + R}$ so groß wie möglich sein. Da R aus anderen Gründen bestimmt ist, soll man $R_2 \gg R$ machen.

Es ist prinzipiell gleichgültig, ob der differentiierende Kreis der erste, zweite oder dritte der Zwischenkreise ist. Man muß jedoch beobachten, daß ein solcher Kreis die Spannungsamplitude der folgenden Röhren stark herabsetzt. Um Übersteuerung zu verhindern, ist es also zweckmäßig, den Kreis so weit wie möglich nach „links" (siehe Fig. 1) einzuschalten. Andererseits wird die Ruhelage des Oszillographen um so konstanter, je mehr sich der Kreis nach „rechts" befindet. Da eine Übersteuerung der zweiten Röhre nicht zu befürchten ist, wohl aber die dritte Röhre leicht übersteuert wird, ist der differentiierende Kreis zwischen der zweiten und dritten Röhre eingeschaltet.

Die Verstärkung. Wir wollen den Stromverstärkungsfaktor F mit den Spannungsverstärkereigenschaften des Verstärkers vergleichen. Wenn der kurzzeitige Kreis durch einen langzeitigen ersetzt ist, gibt eine Spannungsänderung ΔV des ersten Gitters eine Stromänderung ΔI des Anodenstromes der letzten Röhre. Wir bezeichnen $\sigma = \frac{\Delta I}{\Delta V}$ als die Gesamtsteilheit des Verstärkers. Den vorigen Überlegungen folgend, erhalten wir

$$\sigma = -fSRS'.$$

Nach (6) haben wir dann

$$F = \frac{C_0 R_2}{C_g}\sigma, \tag{8}$$

oder angenähert, da $R_2 \gg R$ ist,

$$F = \frac{\tau}{C_g}\sigma. \tag{9}$$

Bei dem Bau des Verstärkers erfordert die erste Stufe eine besondere Aufmerksamkeit, damit die Störungen klein bleiben, die die Grenze der Empfindlichkeit bestimmen. Dies wird später des näheren erörtert werden. Auch die zweite Stufe kann leicht Störungen geben, und man darf hier keine Röhre mit zuviel Geräusch verwenden. Als zweite Röhre wurde deshalb eine Marconi-DEQ-Röhre benutzt, die jedoch später durch eine Philips-A 425-Röhre ersetzt wurde, weil diese einen kleineren Mikrophoneffekt hat. — Die Störungen der dritten Röhre sind nicht gefährlich, und da hier die größtmögliche Verstärkung erwünscht ist, ist eine HF-Penthode (Philips-E 446) gewählt. Die vierte Röhre soll vor alledem eine große Steilheit haben. Hier ist Marconi-PX 4 verwendet. — Die Verstärkung der drei ersten Röhren ist maximal ungefähr $7 \times 15 \times 250$. Die letzte Röhre hat im Arbeitspunkt eine Steilheit gleich 3 mA/Volt. Die Gesamtsteilheit des Verstärkers ist also maximal etwa $\sigma = 7 \times 15 \times 250 \times 3 \times 10^{-3} = 80$ Amp./Volt.

Mit $C_g = 2 \cdot 10^{-11}$ F, $C_0 = 6 \cdot 10^{-10}$ F, $R_2 = 1{,}5$ MΩ, $\tau = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ Sek. wird also nach (8) oder (9)

$$F = 4 \cdot 10^9.$$

Gewöhnlich wird mit $F \sim 10^9$ gearbeitet. Die Verkleinerung der Verstärkung geschieht durch Vor- und Nebenwiderstände beim Oszillographen, durch die Schaltung der Gitterkondensatoren an verschiedenen Punkten der vorigen Anodenwiderstände oder durch Verkleinerung der Anodenspannungen.

Der Oszillograph stammt von Siemens & Halske. Die Meßschleife hat eine Empfindlichkeit von 8 mm/mA, einen Widerstand von 3,5 Ω und eine Eigenfrequenz von 1850. Die Schleife befindet sich in Öl, so daß ihre Bewegungen gedämpft sind. Lichtempfindliches Papier oder Film wird um eine Trommel gewickelt, die durch einen Grammophonmotor gedreht wird. Die Geschwindigkeit ist innerhalb einiger Prozent konstant und gewöhnlich 20 bis 30 cm pro Sek.

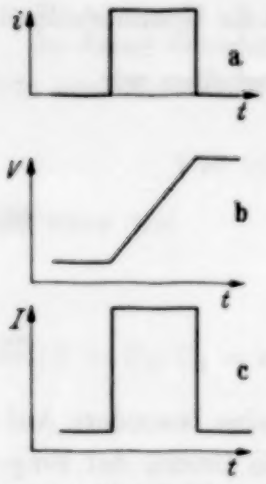


Fig. 3. Ideale Verstärkung eines rechteckigen Stromstoßes.

Die Verzerrungen. Bei einem Verstärker dieses Typs sind folgende Verzerrungen zu befürchten:

1. Verzerrungen infolge Übersteuerung.

2. Verzerrungen infolge der nicht unendlich großen Zeitkonstanten der langzeitigen Kreise (Verschiebung der Nullage).

3. Verzerrungen infolge der nicht unendlich kleinen Zeitkonstante des kurzzeitigen Kreises (endliche Einstelldauer).

4. Störungen infolge Wärmegeräusch, Schroteffekt usw.

Wir nehmen an, daß der zu verstärkende Strom ein rechteckiger Stromstoß ist (Fig. 3a). Dieser ladet die Gitterkapazität auf und gibt den Spannungsverlauf, der aus Fig. 3b ersichtlich ist. Bei idealer Verstärkung hat der verstärkte Strom I die Form nach Fig. 3c. Wir wollen nun sehen, wie die verschiedenen Verzerrungen die Stromform verändert:

1. Eine Übersteuerung *nach* dem differentiierenden Kreis verändert die Stromform nicht, wohl aber den Verstärkungsfaktor. Dies ist nur bei der letzten Röhre zu befürchten. Bei Ausschlägen < 1 mA ($= 8$ mm) ist aber die Steilheit auf $< 10\%$ konstant. Bei approximativen Messungen braucht man dies nicht in Betracht zu nehmen.

Eine Übersteuerung *vor* dem differentiierenden Kreis dagegen verändert die Stromform nach Fig. 4a oder b. Wenn die Gitterspannungsänderung der vor dem differentiierenden Kreis sich befindenden Röhre während des Stromstoßes zu groß wird, bleibt SR nicht konstant. Nach (6) ändert sich dann die Verstärkung, so daß sie am Ende des Stromstoßes kleiner (Fig. 4a) oder größer (Fig. 4b) als am Anfang wird. Bei Stromstößen von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-14}$ Coulomb (entsprechend einem α-Teilchen von 3 cm Reichweite) ist die Spannungsänderung am Gitter

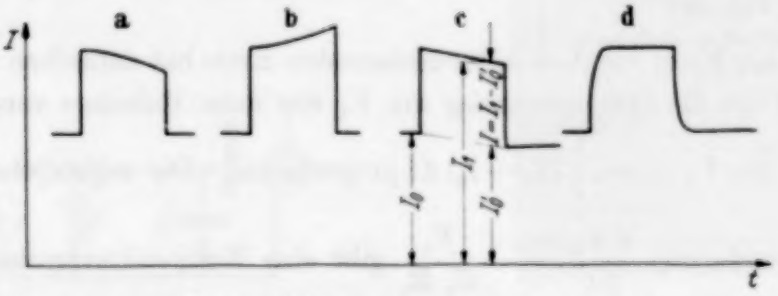


Fig. 4. Verzerrungen durch Übersteuerung (a und b), durch die langzeitigen Kreise (c), und durch den kurzzeitigen Kreis (d).

der zweiten Röhre etwa 0,007 Volt. Wenn der kurzzeitige Kreis zwischen der zweiten und dritten Röhre eingeschaltet ist, braucht man also keine Übersteuerung zu befürchten.

2. Die zweite Art von Verzerrungen rührt davon her, daß die langzeitigen Widerstand-Kapazität-Kreise nur eine angenäherte Gleichstromverstärkung geben. Man kann sagen, daß infolge der Aufladung der Kopplungskondensatoren sich die Nullage während des Stromstoßes verschiebt. Wenn die Nullage des Oszillographen anfänglich I_0 ist und dann ein Ausschlag I_1 registriert wird, so ist die Gitterspannung der vierten Röhre um $V_4 = \dfrac{I_1 - I_0}{S_4}$ aus ihrer Ruhelage verschoben (S_4 = Steilheit der vierten Röhre). Durch den Gitterableitungswiderstand R_4 wird der Kopplungskondensator C_4 entladen, so daß man eine zusätzliche Gitterspannungsänderung

$$\frac{\mathrm{d}\,V_4}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{V_4}{C_4 R_4}$$

bekommt. Diese beeinflußt den Oszillographenausschlag, und man kann dies als eine Nullpunktsverschiebung

$$\frac{\mathrm{d}\,I_0}{\mathrm{d}\,t} = -\frac{I_1 - I_0}{C_4 R_4}$$

auffassen. Wenn deshalb ein Stromstoß beliebiger Form zur Zeit t_0 beginnt, so ist die Ruhelage zur Zeit t'

$$I_0' = I_0 - \frac{1}{C_4 R_4} \int_{t_0}^{t'} (I_1 - I_0)\, \mathrm{d}t$$

und der wirkliche Strom

$$I = I_1 - I_0', \tag{10}$$

also die Differenz zwischen dem registrierten Wert und der neuen Ruhelage (vgl. Fig. 4c).

Auch ein Kreis vor dem differentiierenden Kreis hat denselben Einfluß. Zur Zeit t' ist die Gitterspannung um V_1 aus ihrer Ruhelage verschoben, und zwar ist V_1 gegen $\int_{t_0}^{t'} (I_1 - I_0)\, \mathrm{d}t$ proportional. Die zusätzliche Gitterspannungsänderung $\frac{\mathrm{d}V_1}{\mathrm{d}t} = -\frac{V_1}{C_1 R_1}$ gibt eine Nullpunktsverschiebung

$$I_0' - I_0 = -\frac{1}{C_1 R_1} \int_{t_0}^{t'} (I_1 - I_0)\, \mathrm{d}t.$$

Die gesamte Nullpunktsverschiebung ist also

$$I_0' - I_0 = -\sum_n \frac{1}{T_n} \int_{t_0}^{t'} (I_1 - I_0)\, \mathrm{d}t, \tag{11}$$

wo die Summe über alle $T_n = C_n R_n$ der langzeitigen Kreise zu nehmen ist.

Die Verzerrungen dieser Art kann man weitgehend verkleinern, wenn man die Zeitkonstanten sehr groß macht.

3. Die nicht unendlich kleine Zeitkonstante des differentiierenden Kreises gibt dem Gerät eine endliche Einstelldauer. Aus (7) sieht man, daß, wenn sich i plötzlich (z. B. von i_1 bis i_2) ändert, I sich exponentiell dem neuen Wert (I_2) nähert (Fig. 4d). Wenn wir als Einstellzeit diejenige Zeit meinen, die nötig ist, um die Differenz zwischen dem registrierten Strom I und dem endgültigen Wert I_2 bis 0,1 $(I_2 - I_1)$ zu vermindern, ist also die Einstellzeit $= \tau \ln 10 = 2{,}3\, \tau$.

Die Einstellzeit läßt sich beliebig vermindern, aber nach (9) nimmt der Verstärkungsfaktor gleichzeitig ab. Dies kann man jedoch durch eine Erhöhung von σ kompensieren, aber nur bis zu einer gewissen Grenze, die durch die Störungen bestimmt ist.

Prüfung des Verstärkers. Um die Theorie des Verstärkers experimentell zu prüfen, wurde dem Gitter der ersten Röhre ein rechteckiger Stromstoß zugeführt und gleichzeitig der Anodenstrom der letzten Röhre oszillographiert. Der Stromstoß wurde mit der Schaltung nach Fig. 5 hergestellt. R ist 1 MΩ, $C_1 = 4 \cdot 10^{-6}$ F, $C_2 = 4 \cdot 10^{-13}$ F. Anfangs sind die Schalter a und b beide geschlossen. Der Kondensator C_1 hat dann die Spannung V Volt. Durch ein Pendel wird nun erst a und etwa 0,03 Sek. später auch b unterbrochen.

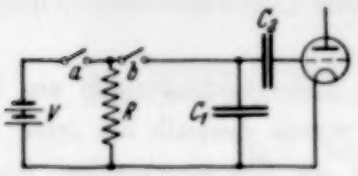


Fig. 5. Anordnung zur Prüfung des Verstärkers.

Fig. 6. Verstärkung eines rechteckigen Stromstoßes.

Während dieser Zeit entlädt sich C_1 und C_2 durch R. Da $CR \gg 0{,}03$ Sek. ist, wird der Entladungsstrom angenähert konstant. Da ferner C viel kleiner als die Gitterkapazität ist, berechnet sich der Strom zum Gitter nach der Formel

$$i = \frac{C_2}{C_1} \frac{V}{R}.$$

Mit den oben angeführten numerischen Werten wird $i = 10^{-13} V$ Amp. Dieser Strom setzt also plötzlich ein und wird plötzlich etwa 0,03 Sek. später unterbrochen. Ein Oszillogramm des $2 \cdot 10^8$mal verstärkten Stromes ist in Fig. 6 abgebildet. Die Länge der Impulse ist 0,03 Sek. und die Amplitude 10^{-11} und $2{,}5 \cdot 10^{-12}$ Amp. Die oben definierte Einstelldauer ist nach dem Oszillogramm etwa 0,0025 Sek.

Die Verschiebung der Nullage während der 0,03 Sek. des Stromstoßes beträgt etwa 20% des Ausschlags.

Die Störungen. Da der Verstärker von äußeren Störungen, z. B. von elektromagnetischen Wellen stark beeinflußt wird, muß er natürlich möglichst gut abgeschirmt sein. Auch mechanische Erschütterungen geben leicht Störungen (Mikrophoneffekt), weshalb der Verstärker und besonders die erste Röhre gegen solche zu schützen ist. Die von den Anodenbatterien herrührenden Störungen sind durch große Widerstände in Verbindung

mit großen Kondensatoren beseitigt. Diese Kreise verhindern auch weitgehend die Rückkopplung durch die Batterien. Es ist jedoch vorteilhaft, besondere Anodenbatterien zu benutzen.

Es gibt jedoch viele Störungen, die nicht zu vermeiden sind, und diese setzten ja bekanntlich der Empfindlichkeit des Verstärkers eine Grenze. Die in unserem Falle wichtigsten Störungen sind der Schroteffekt im Gitterstrom und das Wärmegeräusch im Anodenstrom. Eine theoretische Behandlung zeigt, daß die Störungen ein Minimum werden, wenn bei der ersten Röhre

1. das Verhältnis zwischen dem Gitterstrom und dem Anodenstrom möglichst klein ist;

2. das Verhältnis zwischen der Steilheit und dem Anodenstrom möglichst groß ist.

Von den zugänglichen Röhren wurden diese Bedingungen am besten von einer Radio-Mikroröhre erfüllt. Diese wurde deshalb als erste Röhre verwendet. Das Verhältnis zwischen den zu untersuchenden Strömen und den Störungen war am günstigsten, wenn die Anodenspannung 25 Volt betrug. Dabei war der Anodenstrom (mit dem Gitter in „floating point") etwa 3 μA.

Empfindlichkeit. Bei dieser Anordnung betrug der Mittelwert der Störungsamplitude (nach Schätzungen vom Oszillogramm; vgl. die Registrierung der α-Teilchen, S. 718 dieses Heftes) $< 5 \cdot 10^{-14}$ Amp., wenn $\tau = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ Sek. war. Dies entspricht einer Störspannungsamplitude von 2,5 Mikrovolt. Da die Gitterkapazität $2 \cdot 10^{-11}$ Farad beträgt, ist dies äquivalent $5 \cdot 10^{-17}$ Coulomb, d. h. 300 Elementenquanten[1]).

Registrierung von β-Strahlen. Mit einem Verstärker solcher Empfindlichkeit scheint es nicht aussichtslos zu sein, zu prüfen, ob es möglich ist, die Ionisation eines einzelnen β-Teilchens nachzuweisen. Denn die β-Strahlen geben doch günstigenfalls etwa 1000 Ionen pro cm. Eine Ionisationskammer, die 1 cm tief war, wurde mit dem Verstärker und mit einer Spannung von 300 Volt in gewöhnlicher Weise verbunden. Ein β-strahlendes Präparat wurde einige cm davon entfernt aufgestellt. Eine Absorptionsfolie sorgte dafür, daß keine α-Teilchen zur Kammer kommen konnten.

In dem Verstärker wurde der kurzzeitige Kreis durch einen langzeitigen ersetzt. Die Ruhelage des Oszillographen wird dann auch langsameren

[1]) *Zusatz bei der Korrektur*: Eine genauere Untersuchung hat gezeigt, daß die Störungsamplitude sich zu weniger als 100 Elementarquanten hinunterdrücken läßt.

Schwankungen unterworfen. Registrierungen wurden wechselweise mit und ohne β-Strahlung ausgeführt. Fig. 7 zeigt eine solche Aufnahme. Bei den Registrierungen mit β-Strahlung sind die Spannungsschwankungen teilweise durch eine Menge schwach ionisierender β-Strahlen hervorgerufen,

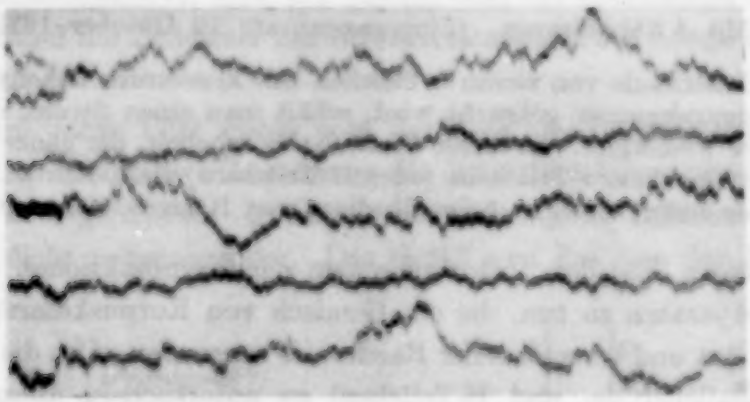


Fig. 7. Registrierung von β-Strahlen.
Die erste, dritte und fünfte Registrierung mit β-Präparat, die zweite und vierte ohne Präparat. Den plötzlichen Ausschlägen nach oben entsprechen wahrscheinlich je *ein* β-Teilchen.

aber man sieht auch zahlreiche plötzliche Spannungsänderungen, die wahrscheinlich je *einem einzelnen* β-*Teilchen* entsprechen. — Die Registriergeschwindigkeit war 14 cm/Sek.

Zusammenfassung. Sehr kleine Ionisationsströme können nur in der Weise verstärkt werden, daß man sie die Gitterkapazität einer Verstärkerröhre aufladen läßt. Der Gitterspannungsverlauf wird aber dann dem Zeitintegral des Stromes proportional. Um den Strom unverzerrt oszillographieren zu können, muß man deshalb (nach Verstärkung) den Spannungsverlauf nach der Zeit differentiieren.

Es wird deshalb ein Verstärker gebaut, der einen Strom liefert, der der Zeitableitung der am ersten Gitter liegenden Spannung proportional ist. Der Verstärker ist ein gewöhnlicher Widerstand-Kapazitätverstärker, der aber mit einem kurzzeitigen Kreis versehen ist, der die Differentiation besorgt.

Dieses Gerät verstärkt die Ströme zum ersten Gitter bis zu $4 \cdot 10^9$mal. Die Treuheit der Verstärkung ist gut, und die kleinen Verzerrungen werden theoretisch und experimentell untersucht.

Registrierung von der Ionisationskurve eines einzelnen α-Teilchens.

Von **Hannes Alfvén** in Upsala.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1935.)

Wenn die Ionensäule von einem α-Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit in eine Entladungskammer gebracht wird, erhält man einen Strom, der die Ionisationskurve wiedergibt. In dieser Weise ist es möglich, die ganze Ionisationskurve eines einzelnen α-Teilchens (oder H-Teilchens) elektrisch zu registrieren. Die Methode kann vielleicht beim Studium von Kernreaktionen nützlich sein.

Einleitung. Bei den Untersuchungen der Kernreaktionen hat man es oft mit Präparaten zu tun, die ein Gemisch von Korpuskularstrahlen verschiedener Art und verschiedener Reichweite aussenden. Um die emittierten schweren Teilchen (α- und H-Teilchen) zu untersuchen, nimmt man gewöhnlich eine Absorptionskurve auf, d. h. man zählt (z. B. elektrisch) diejenigen Teilchen, die eine gewisse Zahl von Absorptionsfolien zu durchdringen vermögen. — Um eine genaue Absorptionskurve zu erhalten, muß man aber in jedem Punkt eine sehr große Zahl von Korpuskeln zählen, um die statistischen Schwankungen klein zu machen. — Auch kann man mit einer Wilson-Kammer arbeiten. Diese Methode bietet den Vorteil, daß man unmittelbar die Reichweite der verschiedenen Teilchen messen kann, und es ist auch möglich, die α- und H-Teilchen zu unterscheiden. Aber bei jeder Aufnahme erhält man nur die Vorgänge eines sehr kurzen Zeitintervalles. Deshalb sind gewöhnlich sehr starke Präparate oder sehr viele Aufnahmen nötig.

Es wäre deshalb vielleicht wertvoll, wenn man eine Methode finden könnte, die die Reichweite der einzelnen Teilchen unmittelbar gibt und doch gleichzeitig kontinuierliche Registrierungen erlaubt. Es sind Versuche angestellt, die Nebelkammer zu einem kontinuierlich registrierenden Gerät zu entwickeln[1]). Aber man kann auch andere Wege betreten, und die vorliegende Arbeit ist ein Versuch, die elektrische Zählmethode so zu entwickeln, daß es möglich wird, die Reichweite der einzelnen Teilchen unmittelbar zu ermitteln.

Prinzip. Um die Teilchen verschiedener Art voneinander unterscheiden zu können und gleichzeitig ihre Reichweite zu bestimmen, ist es wünschenswert, die ganze Ionisationskurve des einzelnen Teilchens elektrisch zu registrieren. Dies ist möglich, wenn man die ganze Ionensäule, die von

[1]) E. Regener, Festschrift Techn. Hochschule Stuttgart, S. 331. 1929.

dem Teilchen erzeugt ist, mit konstanter Geschwindigkeit allmählich in eine Entladungskammer führt, wo die sich in den verschiedenen Punkten der Säule befindenden Ionen nacheinander Ströme erzeugen, die verstärkt und oszillographisch registriert werden. Der Stromverlauf ist dann ein Bild der Ionisationskurve, denn die Ströme sind der spezifischen Ionisation proportional und die Zeitdauer des Stromverlaufes ist der Länge der Ionensäule proportional.

Schon im Jahre 1929 wurde vom Verfasser ein Versuch gemacht, mit der aus Fig. 1 ersichtlichen Anordnung die Ionisationskurve eines einzelnen α-Teilchens zu registrieren. In einem Ionisationsgefäß befinden sich zwei Drahtnetze dicht nebeneinander. Das Gefäß und das eine der Netze sind

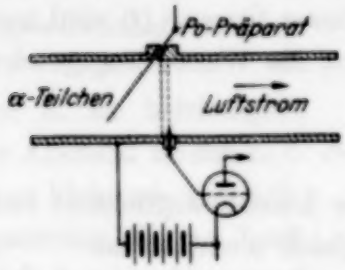


Fig. 1. Erzeugung der konstanten Ionengeschwindigkeit durch einen Luftstrom.

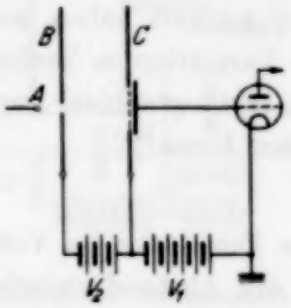


Fig. 2. Erzeugung der konstanten Ionengeschwindigkeit durch ein elektrisches Feld.

mit einer Spannung (etwa 100 Volt), das andere Netz mit einem Verstärker verbunden. Durch die Kammer wird ziemlich langsam Luft gesaugt. Von einem radioaktiven Präparat kommen α-Strahlen schräg in die Ionisationskammer, wo sie im feldfreien Raum Ionen erzeugen. Der Luftstrom bringt die Ionensäulen zu den Netzen, wo die Ionen entladen werden und einen Strom geben, der den Verstärker beeinflußt. Wenn der Luftstrom ganz gleichmäßig ist, gelangen die Ionen, die sich in verschiedenen Punkten des α-Strahles befinden, in verschiedenen Zeiten zu den Netzen und der Stromverlauf gibt die Ionisationskurve wieder.

Trotzdem viele verschiedene Anordnungen erdacht wurden, um die Luftbewegung ganz gleichförmig zu machen, gelang es nicht, die Ionisationskurve der einzelnen Teilchen in dieser Weise einwandfrei zu registrieren und die Versuche wurden aufgegeben. Viel später wurde das Problem aufs neue angegriffen, und zwar mit einer anderen Methode[1]). Die gleichförmige Bewegung der Ionensäule wird nun nicht durch einen Luftstrom erzeugt,

[1]) H. Alfvén, Nature **136**, 70, 1935. Betreffs des Verhältnisses dieser Methode zu den Untersuchungen von G. Stetter vgl. Nature **136**, 394, 1935.

sondern es wird die konstante Geschwindigkeit ausgenutzt, mit der sich die Ionen in einem homogenen elektrostatischen Feld bewegen. Die von einem radioaktiven Präparat A (Fig. 2) ausgehenden α-Strahlen ionisieren in dem Raum zwischen den ebenen Elektroden B und C. Der Abstand von A bis C ist größer als die Reichweite der α-Teilchen. C ist mit einem Netz versehen, hinter dem sich die mit dem Verstärker verbundene Elektrode D befindet. Wir geben C eine (z. B. negative) Spannung V_1 und B eine höhere Spannung $V_1 + V_2$. Da das Netz feinmaschig ist und die Dimensionen der Elektrodenplatten B und C ziemlich groß sind, ist das elektrische Feld zwischen B und C weitgehend homogen. Wenn nun ein α-Teilchen eine Ionensäule zwischen B und C erzeugt hat, wandern die positiven Ionen nach links, die negativen nach rechts. Wenn diese das Netz in C passiert haben, geben sie einen Strom $i(t)$ zur Elektrode D, die mit dem Verstärker in Verbindung steht. Dieser Strom $i(t)$ wird nach Verstärkung oszillographisch registriert. Nun ist die Wanderungsgeschwindigkeit w der Ionen[1])

$$w = vF \text{ cm/sec},$$

wo F die Feldstärke (in Volt/cm) und v die Ionenbeweglichkeit bedeuten. Ist also der Abstand zwischen B und C gleich a cm, so ist

$$w = v\frac{V_2}{a},$$

und die Ionen bewegen sich von B bis C in der Zeit

$$t_0 = \frac{a^2}{v V_2}.$$

Eine Ionensäule von der Länge b gibt einen Strom zum Verstärker während der Zeit

$$t = \frac{a b}{v V_2}. \tag{1}$$

Um ein getreues Bild der Ionisationskurve auf dem Oszillogramm zu erhalten, müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein.

1. Die Ionen müssen sich alle mit gleicher Geschwindigkeit zwischen B und C bewegen.

2. Diffusion und Wiedervereinigung der Ionen müssen vernachlässigt werden können.

3. Die Entladungszeit zwischen C und D muß sehr kurz sein.

4. Der Verstärker muß den Strom $i(t)$ verzerrungsfrei verstärken.

---

[1]) Handb. d. Exper.-Phys. XIII/1, S. 50.

Um 1. zu befriedigen, muß das Feld zwischen B und C sehr homogen sein. Da nach einigen Messungen der Ionenbeweglichkeit[1]) diese für die positiven Ionen sich während der ersten 0,02 Sekunde ändert, für die negativen Ionen aber konstant bleibt, dürfte es vorteilhafter sein, die negativen Ionen auszunutzen, d. h. mit negativen Ionisationskammern zu arbeiten. Die Diffusion und Wiedervereinigung der Ionen wird kleiner, je kleiner die Wanderungszeit ist. Es ist deshalb vorteilhaft, eine so große Spannung V_2 wie möglich zu benutzen. Die Grenze ist hauptsächlich dadurch gesetzt, daß es nicht erwünscht ist, zu große Registriergeschwindigkeiten zu haben.

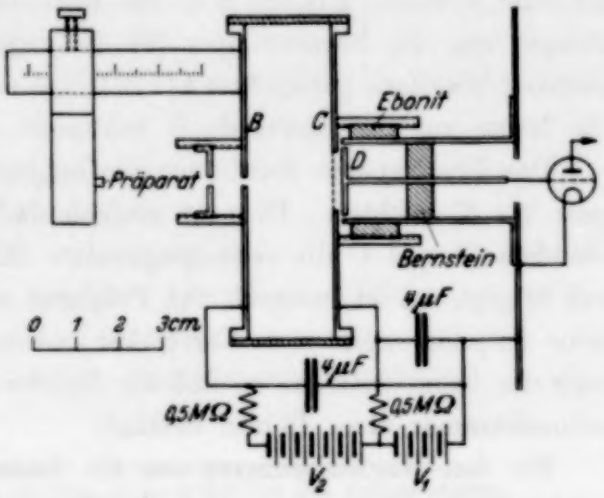


Fig. 3. Konstruktion des Apparates.

Um 3. zu befriedigen, soll der Abstand zwischen C und D so klein wie möglich, die Spannung V_1 so hoch wie möglich sein. Man muß jedoch beachten, daß das Feld nicht durch Durchgriff die Homogenität des Feldes zwischen B und C stört. Deshalb kann man nicht die Spannung V_1 zu hoch, auch nicht den Abstand CD zu klein wählen.

Betreffs der Voraussetzung 4 ist die Konstruktion eines geeigneten Verstärkers an anderem Ort[2]) beschrieben.

Experimentelles. Die Konstruktion des Apparates ist aus Fig. 3 ersichtlich. Die Ionisationskammer besteht aus zwei kreisförmigen Messingplatten B und C, die mit einem Bakelitrohr vereinigt sind. Der Abstand BC ist 20 mm. In B befindet sich ein 1 mm großes Loch, das mit 0,5 μ dickem Al bedeckt ist. Durch dies Loch treten die α-Strahlen von einem verschiebbaren Po-Präparat in die Kammer hinein. Die andere Elektrode C hat im Zentrum eine 14 mm große Öffnung. Diese ist mit einem feinen Netz aus 0,1 mm dickem Draht bedeckt. Die Maschen sind 1×1 mm^2.

2 mm hinter diesem Netz befindet sich die hochisolierte Elektrode D, die mit dem Gitter der ersten Verstärkerröhre in Verbindung steht. Sie ist von einer geerdeten Hülle umgeben. Die Luft in der Kammer, die atmosphärischen Druck hat, ist mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

[1]) H. A. Erikson, Phys. Rev. **24**, 502, 1924. — [2]) H. Alfvén, ZS. f. Phys. **97**, 708, 1935.

Die Elektroden C und B haben die Spannungen V_1 und $V_1 + V_2$. Die Elektrode D hat das Potential des „floating point" des Gitters, also etwa Null. Um das Feld zwischen B und C ganz homogen zu machen, muß $V_1 = 0{,}1\, V_2$ sein, da CD ein Zehntel von BC ist. Da aber das Netz sehr feinmaschig ist, bleibt der Durchgriff klein, und man kann ohne die Gefahr, das Feld beträchtlich zu stören, V_1 viel größer als $0{,}1\, V_2$ machen. Dies hat zwei Vorteile: Erstens wird die Entladungszeit zwischen C und D viel kleiner, was die Verzerrungen (3) der registrierten Ionisationskurve verkleinert. Zweitens gehen fast keine Ionen zum Netz, so daß man praktisch alle Ionen auf die Elektrode D bekommt.

Das Po-Präparat wurde nun so eingestellt, daß die α-Teilchen nicht ganz bis C reichten. Dies ist einfach dadurch erreicht, daß dem Felde zwischen B und C die entgegengesetzte Richtung des Feldes zwischen C und D gegeben ist, wonach das Präparat so weit entfernt wird, daß man keine Impulse mehr zum Verstärker bekommt. Das Präparat wird dann noch um 1 mm entfernt, so daß die Reichweite der α-Strahlen in der Ionisationskammer etwa 19 mm beträgt.

Bei den Registrierungen war die Ionisationskammer mit dem früher beschriebenen Verstärker und Oszillograph in Verbindung. Die Zeitkonstante des differentiierenden Kreises war $\tau = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ sec. Es zeigte sich, daß das Oszillogramm die Ionisationskurve ziemlich schlecht wiedergab, wenn V_1 und V_2 positiv waren. Dies stimmt mit der oben erwähnten Beobachtung von Erikson überein, daß die positiven Ionen ihre Geschwindigkeit während der ersten 0,02 sec ändern. — Es wurde deshalb immer mit negativen Kammerspannungen gearbeitet.

Fig. 4 zeigt eine Registrierung, wobei $V_2 = 57$ Volt war. Man erkennt sogleich die Form der Braggschen Kurve. Die Registriergeschwindigkeit betrug 22 cm/sec, so daß die längsten Kurven (9 mm) einer Entladungszeit $t = 0{,}041$ sec entsprechen. Formel (1) gibt dann mit $a = 2{,}0$ cm, $b = 1{,}9$ cm, $V_2 = 57$ Volt eine Ionenbeweglichkeit

$$v = 1{,}6 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ Volt}^{-1}.$$

Die beiden oberen Registrierungen sind mit $V_1 = 9$ Volt, die beiden unteren mit $V_1 = 51$ Volt ausgeführt. Im ersten Falle war $0{,}01\, V_2/V_1$, d. h. das Verhältnis zwischen der Entladungszeit der Kammer CD und derjenigen der Kammer BC war gleich 0,06; im zweiten Fall 0,011. Die Entladungszeit der Kammer CD entspricht also im ersten Falle 0,5 mm, im zweiten Falle 0,1 mm am Oszillogramm. Man sieht auch, daß das Absinken im zweiten Falle ein wenig steiler ist. Auch sind die Amplituden größer, was durch die verminderte Ionenabsorption am Gitter zu erklären ist.

Um die Wiedergabe der Ionisationskurve zu prüfen, wurden einige Kurven näher untersucht. Der Abstand der Maximalionisation vom Ende der α-Bahn und das Verhältnis zwischen dem Maximal- und Minimalstrom wurde gemessen; beide waren in ziemlich guter Übereinstimmung mit den von Stetter und Jentschke gefundenen Werten[1]). Die erwarteten Verzerrungen zufolge der Diffusion der Ionen scheinen also nicht sehr lästig

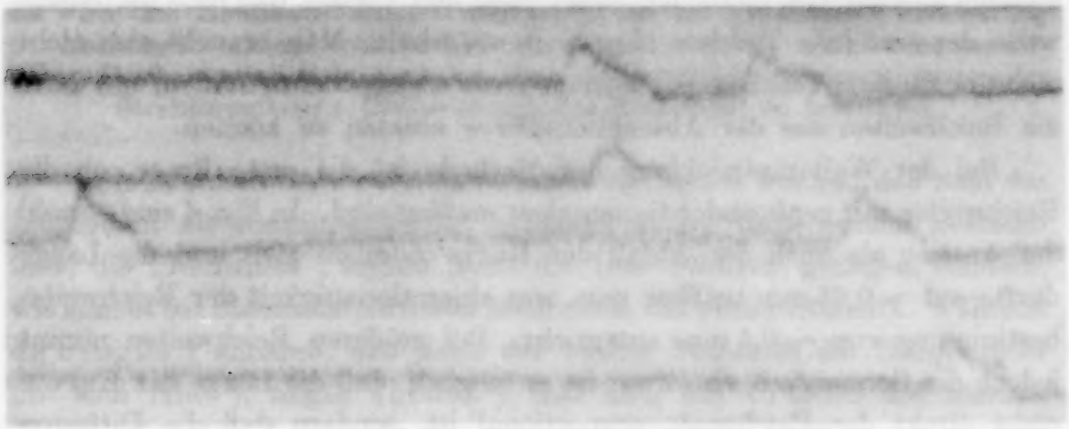


Fig. 4. Registrierung von der Ionisationskurve der α-Teilchen. Reichweite etwa 2 cm. $V_2 = 57$ Volt, $V_1 = 9$ Volt bei den beiden oberen, $V_1 = 51$ Volt bei den beiden unteren Registrierungen.

zu sein. Eine genauere Untersuchung darüber ist jedoch im Gange. Die Länge der Kurven schwankte um etwa 15%, was einer Reichweiteschwankung von etwa 3 mm entspricht.

Aus den Ionisationskurven wollen wir die Empfindlichkeit des Verstärkers bestimmen. Ein 19 mm langer α-Strahl entlädt sich in 0,041 sec. 1 mm der Bahn wird deshalb in 0,0022 sec entladen. Nun ist die Maximalionisation nach Stetter und Jentschke (l. c) 7000 Ionen/mm. Der Maximalstrom beträgt also

$$i_{max} = \frac{7000\, e}{0{,}0022} = 5 \cdot 10^{-13}\ \text{Amp.}$$

Der zu verstärkende Strom ist sicherlich wegen der Wiedervereinigung und des Ionenverlustes zum Gitter kleiner. Nun ist nach dem Oszillogramm die Störamplitude auf $< {}^1/_{10}$ des Maximalstromes zu schätzen[2]). Die mittlere Störung entspricht also einem Strom von $< 5 \cdot 10^{-14}$ Amp.

Diskussion. Es ist ohne weiteres klar, daß die oben beschriebene Methode auch für H-Strahlen brauchbar ist. Wenn nötig, kann man die Empfindlichkeit des Verstärkers vergrößern, wenn man die Einstellzeit

[1]) G. Stetter u. W. Jentschke, Phys. ZS. **36**, 441, 1935. — [2]) Da die Lichtstreifen ziemlich breit sind, wird die Störamplitude leicht überschätzt.

erhöht. Man kann auch den zu verstärkenden Strom durch Vergrößerung der Feldstärke in der Ionisationskammer erhöhen.

Es scheint deshalb möglich zu sein, die von einem radioaktiven oder zertrümmerten Präparat ausgesandten Strahlen nach dieser Methode zu analysieren. Natürlich muß man dann gewöhnlich die Ionisationskammer stark vergrößern oder den Druck in der Kammer erhöhen. Gegenüber den anderen elektrischen Methoden bietet diese den Vorteil, daß man die Reichweite der einzelnen Teilchen ohne weiteres erhält. Man braucht also nicht mehrere tausend Teilchen bei verschiedener Absorption zu zählen, um dann die Reichweiten aus der Absorptionskurve ablesen zu können.

Bei der Weiterentwicklung der Methode ist die erste Frage, ob die Reichweiten mit genügender Genauigkeit meßbar sind. In Fig. 4 sind sowohl der Anstieg als auch der Abfall der Kurve ziemlich steil und die Länge dürfte auf $\sim 0{,}25$ mm meßbar sein, was einer Genauigkeit der Reichweitebestimmung von $\sim 0{,}5$ mm entspricht. Bei größeren Reichweiten nimmt jedoch die Genauigkeit ab. Zwar ist es möglich, daß die Länge der Kurven nicht direkt der Reichweite proportional ist, sondern daß die Diffusion störend wirkt. Dafür kann man jedoch sicherlich nach der Untersuchung einfach korrigieren.

Ein Nachteil der Methode ist ohne Zweifel, daß die Registriergeschwindigkeit ziemlich groß (etwa 20 cm/sec) sein muß. Eine Verkleinerung dürfte die Meßgenauigkeit vermindern. Man braucht deshalb ziemlich starke Präparate oder ziemlich viel Registrierpapier. Für die meisten Untersuchungen dürfte jedoch das Produkt Präparatstärke $\times$ Papierlänge keinen zu großen Wert annehmen.

Zusammenfassung. Die Ionensäule, die von einem α-Teilchen erzeugt ist, bewegt sich in einem homogenen elektrischen Feld mit konstanter Geschwindigkeit. Man kann dadurch die ganze Ionensäule allmählich in eine Entladungskammer bringen, wo sie einen Strom erzeugt, der die Braggsche Kurve wiedergibt. Der Strom, der von der Größenordnung 10^{-13} Amp. ist, wird durch einen speziell gebauten Verstärker soviel verstärkt, daß er oszillographiert werden kann. Die so erhaltenen Oszillogramme (siehe Fig. 4) geben ein gutes Bild der Ionisationskurve. Die Verzerrungen infolge Dissoziation der Ionen usw. werden erörtert.

Die vorliegenden Untersuchungen sind im Physikalischen Institut der Universität Upsala ausgeführt. Es ist mir eine Freude, dem Direktor, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn, für sein freundliches Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Zur Neutrinotheorie des Lichts.

Von **O. Scherzer** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Oktober 1935.)

Es wird eine Hamilton-Funktion angegeben, die die quantitative Anwendung der Neutrinotheorie auf optische Einzelprozesse ermöglicht. Sie gibt die wesentlichen Erscheinungen richtig wieder, ohne die prinzipiellen Schwierigkeiten der Strahlungstheorie (Selbstenergie des Elektrons) zu beseitigen.

In letzter Zeit ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß man das Lichtquant als zusammengesetzt auffassen kann. Seine beiden Bestandteile, die „Neutrinos", sollten nicht der Bose-Statistik genügen, sondern, wie man es bei Elementarpartikeln lieber sieht, der Fermi-Statistik. Während de Broglie[1]) annahm, daß jedes der beiden Neutrinos die Energie $\frac{1}{2}h\nu$ mit sich führt[2]), zeigte Jordan[3]), daß man aus Gründen des thermodynamischen Gleichgewichts eine größere Freiheit in der Energieaufteilung zulassen muß[4]).

Ein Urteil über die Brauchbarkeit dieser Hypothesen kann man sich erst bilden, wenn sie in eine Form gebracht sind, die in gleicher Weise quantitative Schlüsse zuläßt wie die bisherige Lichtquantentheorie. *Eine* solche quantitative Fassung der Neutrinotheorie soll im folgenden untersucht werden. Es wird sich dabei zeigen, daß sie wesentliche Züge der Physik des Lichtes wiedergibt und daß es nicht leicht sein dürfte, experimentelle Tatsachen gegen sie ins Feld zu führen. Wie weit es gelingen wird, durch Ausbau der Neutrinotheorie Genaueres über die von Fermi[5]) vermuteten ungeladenen leichten Bausteine der Atomkerne zu erfahren, muß erst die weitere Entwicklung zeigen.

§ 1. Aufsuchen der Hamilton-Funktion.

Ansatz für die Wechselwirkung. Wir gehen aus von der Dirac-Gleichung

$$H = c\left(\vec{\gamma}, \mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right) + e\varphi - \gamma_4 mc^2. \tag{1}$$

---

[1]) L. de Broglie, C. R. **199**, 1165, 1934. — [2]) Auf diesem Standpunkt steht auch die Theorie von G. Wentzel, ZS. f. Phys. **92**, 337, 1934. — [3]) P. Jordan, ebenda **93**, 464, 1935. Dort finden sich weitere Literaturangaben. — [4]) Mit dem weiteren Ausbau der Jordanschen Gedanken befaßt sich eine Arbeit von R. de L. Kronig, Physica II, 491, 968, 1935. — [5]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **88**, 161, 1934.

In der *üblichen Strahlungstheorie*[1]) ersetzt man das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ durch seine Fourier-Zerlegung:

$$\mathfrak{A} = \sqrt{\frac{2h}{\pi c}} \sum_r \mathfrak{a}_r \sqrt{N_r} \cos(\Theta_r + \varkappa_r \mathfrak{n}_r \mathfrak{r}) \sqrt{\nu_r} \sqrt{\mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r}.$$

Der Index r numeriert die einzelnen Fourier-Komponenten, die — etwa durch Einführung der Periodizitätsbedingung an einem sehr großen Würfel — abzählbar gemacht zu denken sind. $\mathfrak{r}$ ist der Ortsvektor, $\mathfrak{n}_r$ ein Einheitsvektor in der Richtung der Wellennormalen, $\mathfrak{a}_r$ ein Einheitsvektor in der Richtung des elektrischen Vektors. Θ_r ist die Phase, die linear mit der Zeit wächst, N_r ist die Zahl der Lichtquanten im Zustand r. Die kleine Größe $\nu_r^2 \, \mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r$ ist (bis auf einen Faktor h^3/c^3) der Teil des Impulsraumes des Lichtquants, der auf eine Fourier-Komponente entfällt; es gilt also, falls wir das Volumen des Periodizitätswürfels vorübergehend mit V bezeichnen,

$$\mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r = \frac{c^3}{\nu_r^2 V}.$$

Die Wechselwirkungsenergie zwischen Strahlung und Materie ist der Teil von (1), der zu $\mathfrak{A}$ proportional ist. Nach Einsetzen der Fourier-Zerlegung lautet sie

$$W = e \sqrt{\frac{2h}{\pi c}} \sum_r \sqrt{\nu_r} \, (\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_r) \sqrt{N_r} \cos(\Theta_r + \varkappa_r \mathfrak{n}_r \mathfrak{r}) \sqrt{\mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r}.$$

In der *Neutrinotheorie* sind an jedem optischen Prozeß *zwei* Neutrinos beteiligt. Es müssen also in W zwei Cosinusse auftreten. Ferner müssen wir dafür sorgen, daß die beiden Teilchen in der gleichen Richtung fliegen. Wir setzen dementsprechend versuchsweise für die Wechselwirkung zwischen Neutrinofeld und Materie:

$$W = 2e \sqrt{\frac{h}{\pi c}} \sum_{r,s} (\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_r) \sqrt{N_r} \cos(\Theta_r + \varkappa_r \mathfrak{n}_r \mathfrak{r}) \sqrt{N_s} \cos(\Theta_s + \varkappa_s \mathfrak{n}_s \mathfrak{r}) \cdot (\mathfrak{a}_r \mathfrak{a}_s) \sqrt{\delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s)} \sqrt{\mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r} \sqrt{\mathrm{d}\omega_s \, \mathrm{d}\nu_s}. \quad (2)$$

Die Funktion $\delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s)$ soll verschwinden, wenn $\mathfrak{n}_r \neq \mathfrak{n}_s$ ist. Sie soll Eins liefern, wenn man $\mathfrak{n}_r$ oder $\mathfrak{n}_s$ über alle Richtungen integriert[2]). Das Wurzelzeichen ist notwendig, weil diese Integration immer erst dann ausgeführt werden kann, wenn auch die Wurzel bei dem Integrationselement $\mathrm{d}\omega_r$ bzw.

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **114**, 243 u. 710, 1927. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei E. Fermi, Rev. Mod. Phys. **4**, 87, 1932. — [2]) Will man unter δ die übliche eindimensionale δ-Funktion verstehen, so ist $\delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s)$ durch $2\,\delta(1 - \mathfrak{n}_r \mathfrak{n}_s)$ zu ersetzen.

$d\omega_s$ weggefallen ist. Der konstante Faktor vor dem Summenzeichen ist so gewählt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten der Atome richtig herauskommen. Abgesehen von dem Faktor $(\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_r)$ sind die Summanden in r und s symmetrisch. Der Faktor $(\mathfrak{a}_r\, \mathfrak{a}_s)$ sorgt dafür, daß die beiden Neutrinos dieselbe „Polarisationsrichtung" haben. Es ist infolgedessen gleichgültig, ob $(\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_r)$ oder $(\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_s)$ oder $\frac{1}{2}(\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_r + \mathfrak{a}_s)$ steht. Es kommt somit in (2) jeder Summand zweimal vor (außer für $r = s$), was im folgenden gelegentlich einen Faktor 2 verursacht.

Quantelung. Gleichung (2) fassen wir als die klassische Form der Wechselwirkungsenergie auf. Um von ihr zur quantenmechanischen Form zu gelangen, haben wir in üblicher Weise N_r und Θ_r als Operatoren aufzufassen, die der Relation

$$\sqrt{N_r}\, e^{i\Theta_r} = e^{i\Theta_r} \sqrt{1 \pm N_r}$$

genügen, wobei wir nunmehr entsprechend der Fermi-Statistik das Minuszeichen zu wählen haben[1]). Da N_r nur die Eigenwerte Null und Eins annehmen kann, dürfen wir bzw. $\sqrt{N_r}$ und $\sqrt{1 - N_r}$ durch N_r und $1 - N_r$ ersetzen. Außerdem dürfen wir

$$e^{i\Theta_r} = e^{-i\Theta_r} = \varepsilon_r$$

schreiben, so daß für den hierdurch definierten Operator ε_r gilt

$$N_r \varepsilon_r = \varepsilon_r (1 - N_r);\ \varepsilon_r^2 = 1. \tag{3}$$

Wir ersetzen also in (2) den Ausdruck $2\sqrt{N_r}\cos(\Theta_r + \varkappa_r \mathfrak{n}_r \mathfrak{r})$ durch den reellen Operator

$$\sqrt{N_r}\, e^{i(\Theta_r + \varkappa_r \mathfrak{n}_r \mathfrak{r})} + e^{-i(\Theta_r + \varkappa_r \mathfrak{n}_r \mathfrak{r})} \sqrt{N_r} = [N_r e^{i\varkappa_r \mathfrak{n}_r \mathfrak{r}} + (1 - N_r) e^{-i\varkappa_r \mathfrak{n}_r \mathfrak{r}}]\, \varepsilon_r.$$

Dasselbe gilt für den Index s an Stelle von r. Operatoren mit verschiedenen Indizes sind ohne weiteres vertauschbar[2]).

Der Wechselwirkungsterm (2) zerlegt sich dementsprechend in drei Bestandteile:

$$W = \frac{e}{2}\sqrt{\frac{h}{\pi c}} \sum_{r,s} (\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_r)(W_1 + W_2 + W_3)(\mathfrak{a}_r \mathfrak{a}_s) \left(\delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s)\, d\omega_r\, d\nu_r\, d\omega_s\, d\nu_s\right)^{1/2} \varepsilon_r \varepsilon_s, \tag{4}$$

$$W_1 = (1 - N_r)(1 - N_s)\, e^{-i(\varkappa_r \mathfrak{n}_r + \varkappa_s \mathfrak{n}_s, \mathfrak{r})}, \tag{4a}$$

$$W_2 = N_r N_s\, e^{i(\varkappa_r \mathfrak{n}_r + \varkappa_s \mathfrak{n}_s, \mathfrak{r})}, \tag{4b}$$

$$W_3 = 2 N_r (1 - N_s)\, e^{i(\varkappa_r \mathfrak{n}_r - \varkappa_s \mathfrak{n}_s, \mathfrak{r})}. \tag{4c}$$

[1]) P. Jordan u. E. Wigner, ZS. f. Phys **47**, 632, 1928 — [2]) Über den Spezialfall $s = r$ siehe § 4.

Die vollständige Hamilton-Funktion unseres Systems Atom plus Strahlungsfeld erhalten wir, wenn wir in (1) für das Wechselwirkungsglied die quantenmechanische Form (4) einsetzen und noch die Energie $\sum N_r h\nu_r$ des ungestörten Neutrinofeldes hinzufügen[1]):

$$H = c\,(\vec{\gamma}, \mathfrak{p}) + e\varphi - \gamma_4 mc^2 + \sum_r N_r h\nu_r + W. \tag{5}$$

Wir werden sehen, daß von den drei Bestandteilen der Wechselwirkungsenergie W_1 zur spontanen Emission, W_2 zur Absorption und W_3 zur erzwungenen Emission führt. Wenn die Dimensionen des untersuchten Objekts klein gegen die Lichtwellenlänge sind, dürfen die Exponentialfunktionen weggelassen werden und man erhält mit Rücksicht auf die Gleichwertigkeit von r und s die einfache Formel $W_1 + W_2 + W_3 = 1$.

§ 2. Übereinstimmung mit der Lichtquantentheorie.

Es soll nun gezeigt werden, daß die Hamilton-Funktion (5) mit der Wechselwirkungsenergie (4) tatsächlich die wesentlichen Eigenschaften des Lichtes richtig wiedergibt.

Spontane Emission. Wir denken uns den Operator H auf eine Funktion der Elektronenkoordinaten und der Besetzungszahlen $N_r, N_s \ldots$ angewandt. Diese Funktion sei in üblicher Weise nach den Eigenfunktionen des ungestörten Problems ($W = 0$) entwickelt. Zur Zeit $t = 0$ sei der Entwicklungskoeffizient *des* Zustandes gleich Eins, bei dem ein Wasserstoffatom im angeregten Zustand k und kein Neutrino vorhanden ist. Alle anderen Entwicklungskoeffizienten seien Null. Unter der Einwirkung der Operatoren $\varepsilon_r, \varepsilon_s$ in dem Wechselwirkungsglied W beginnen nun gemäß (4a) *die* Koeffizienten a_{rs} zu wachsen, bei denen sich das Atom in einem anderen Zustande l befindet und gleichzeitig noch zwei Neutrinozustände, r und s, besetzt sind. Das Anwachsen geschieht nach (4) und (5) gemäß der Gleichung

$$\dot{a}_{rs} = j_{rs}\, e^{2\pi i(\nu_{kl} - \nu_r - \nu_s)t}\,(\mathfrak{a}_r\,\mathfrak{a}_s)\,(\delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s)\,d\omega_r\,d\nu_r\,d\omega_s\,d\nu_s)^{1/2};$$

$$j_{rs} = 2ie\sqrt{\frac{\pi}{hc}}\int \psi_l^*\,(\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_r)\, e^{-i(\varkappa_r \mathfrak{n}_r + \varkappa_s \mathfrak{n}_s, \mathfrak{r})}\psi_k\, d\tau.$$

ψ_k, ψ_l sind die zeitunabhängigen Eigenfunktionen des ungestörten Atoms. Das Integral über $d\tau$ bedeutet die Integration über die Ortskoordinaten des Elektrons und, falls die γ durch Matrizen dargestellt sind, auch die

[1]) Da wir uns hier nur für die *optischen* Erscheinungen interessieren, lassen wir die von E. Fermi a. a. O. diskutierten Glieder für die Wechselwirkung zwischen schweren Teilchen und Neutrinos weg.

Summation über die Spinkoordinate. Die dimensionslose Größe j_{rs} ist bis auf einen universellen Faktor das „retardierte" Matrixelement des Elektronenstroms. Integration von 0 bis t liefert:

$$\left.\begin{aligned} a_{rs} &= j_{rs}\frac{e^{2\pi i(\nu_{kl}-\nu_r-\nu_s)t}-1}{2\pi i(\nu_{kl}-\nu_r-\nu_s)}(\mathfrak{a}_r\mathfrak{a}_s)\left(\delta(\mathfrak{n}_r-\mathfrak{n}_s)\,\mathrm{d}\omega_r\,\mathrm{d}\nu_r\,\mathrm{d}\omega_s\,\mathrm{d}\nu_s\right)^{1/2};\\ |a_{rs}|^2 &= |j_{rs}|^2\frac{1-\cos 2\pi(\nu_{kl}-\nu_r-\nu_s)t}{2\pi^2(\nu_{kl}-\nu_r-\nu_s)^2}(\mathfrak{a}_r\mathfrak{a}_s)^2\delta(\mathfrak{n}_r-\mathfrak{n}_s)\,\mathrm{d}\omega_r\,\mathrm{d}\nu_r\,\mathrm{d}\omega_s\,\mathrm{d}\nu_s. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Genau wie in der üblichen Strahlungstheorie sind also für große t nur die a_{rs} merklich von Null verschieden, für die der Energiesatz $\nu_r + \nu_s = \nu_{kl}$ erfüllt ist. Der Faktor $(\mathfrak{a}_r\mathfrak{a}_s)^2$ sorgt dafür, daß die beiden entstehenden Neutrinos gleich „polarisiert" sind, während der Faktor $\delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s)$ die gemeinsame Fortschreitungsrichtung erzwingt.

Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit des Atoms erhalten wir durch Summation über alle r und s. Wegen der passenden Definition von $\mathrm{d}\omega_r\,\mathrm{d}\nu_r$ können wir die Summation nach r als Integration nach $\mathrm{d}\omega_r\,\mathrm{d}\nu_r$ auffassen. Die Integration nach $\mathrm{d}\nu_r$ liefert für hinreichend große t in üblicher Weise:

$$\int_0^\infty |a_{rs}|^2\,\mathrm{d}\nu_r = |j_{kl}|^2\,t\,\delta(\mathfrak{n}_r-\mathfrak{n}_s)\,\mathrm{d}w_r\,\mathrm{d}\omega_s\,\mathrm{d}\nu_s,$$

jedoch nur, solange $0 < \nu_s < \nu_{kl}$; für $\nu_s > \nu_{kl}$ fehlt die Resonanzstelle und das Integral verschwindet. Wir haben j_{rs} durch die Bezeichnung j_{kl} ersetzt, da an der Resonanzstelle, von der der ganze Betrag des Integrals herrührt, j_{rs} nur noch von den Atom-Quantenzahlen k, l und von der Beobachtungsrichtung abhängt. Die Integration über $\mathrm{d}\nu_s$ geht von 0 bis ν_{kl} und liefert einfach einen Faktor ν_{kl}. Die Integration nach $\mathrm{d}\omega_s$ geht über die Einheitskugel und ergibt zusammen mit der δ-Funktion einen Faktor Eins. Wir erhalten also[1]) als Wahrscheinlichkeit für den Übergang $k \to l$ unter Emission der Energie in den Raumwinkelbereich $\mathrm{d}\omega_r$:

$$w = \frac{1}{2t}\iiint |a_{rs}|^2\,\mathrm{d}\nu_r\,\mathrm{d}\omega_s\,\mathrm{d}\nu_s = \frac{1}{2}|j_{kl}|^2\,\nu_{kl}\,\mathrm{d}\omega_r,$$

genau wie in der üblichen Strahlungstheorie.

Absorption. Die von einem an der Stelle $\mathfrak{r} = 0$ befindlichen Atom emittierte Strahlung werde von einem zweiten Atom an der Stelle $\mathfrak{r} = \mathfrak{n}R$ absorbiert. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen soll nur durch das Neutrinofeld vermittelt werden. Das von Atom 1 herrührende Neutrinofeld ist durch (6) gegeben. Wenden wir nun (5) auf das System

[1]) Der Faktor $\frac{1}{2}$ rührt davon her, daß die zu a_{rs} und a_{sr} gehörigen Zustände identisch sind und nur einmal gezählt werden dürfen.

Strahlungsfeld plus Atom 2 an, so beginnt unter der Wirkung von W_2 die Amplitude a_n *des* Zustandes zu wachsen, bei dem das Atom 2 einen Übergang, sagen wir von m nach n ausgeführt hat, und kein Neutrino mehr vorhanden ist, und zwar gilt

$$\left.\begin{aligned} 2\dot{a}_n &= \sum_{r,s} j''_{rs}\, e^{-2\pi i(\nu_{nm}-\nu_r-\nu_s)t}\,(\mathfrak{a}_r\mathfrak{a}_s)\left(\delta(\mathfrak{n}_r-\mathfrak{n}_s)\,\mathrm{d}\omega_r\,\mathrm{d}\nu_r\,\mathrm{d}\omega_s\,\mathrm{d}\nu_s\right)^{1/2} a_{rs};\\ j''_{rs} &= 2ie\sqrt{\frac{\pi}{hc}}\int \psi_n^*(\mathfrak{r})\,(\vec{\gamma},\mathfrak{a}_r)\,e^{i(\varkappa_r\mathfrak{n}_r+\varkappa_s\mathfrak{n}_s,\,\mathfrak{r})}\,\psi_m(\mathfrak{r})\,\mathrm{d}\tau. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Da die Eigenfunktionen ψ_n, ψ_m nur in der Nähe von $\mathfrak{r} = \mathfrak{n}R$ von Null verschieden sind, ist j''_{rs} für große R stark von $\varkappa_r$ und $\varkappa_s$ abhängig. Wir ersetzen deshalb j''_{rs} durch die nur schwach von den Indizes r und s abhängige Größe

$$\begin{aligned} j_{mn} &= e^{-i(\varkappa_r\mathfrak{n}_r+\varkappa_s\mathfrak{n}_s,\,\mathfrak{n})R}\,j''_{rs}\\ &= 2ie\sqrt{\frac{\pi}{hc}}\int \psi_n^*(\mathfrak{r}+\mathfrak{n}R)\,(\vec{\gamma},\mathfrak{a}_r)\,e^{i(\varkappa_r\mathfrak{n}_r+\varkappa_s\mathfrak{n}_s,\,\mathfrak{r})}\,\psi_m(\mathfrak{r}+\mathfrak{n}R)\,\mathrm{d}\tau \end{aligned}$$

und erhalten durch Einsetzen von (6) in (7):

$$\begin{aligned} 2\dot{a}_n = e^{2\pi i(\nu_{kl}-\nu_{nm})t}\sum_{r,s} j_{kl}\,j_{mn}\,&\frac{1-e^{-2\pi i(\nu_{kl}-\nu_r-\nu_s)t}}{2\pi i(\nu_{kl}-\nu_r-\nu_s)}\\ &\cdot e^{i(\varkappa_r\mathfrak{n}_r+\varkappa_s\mathfrak{n}_s,\,\mathfrak{n})R}\,(\mathfrak{a}_r\mathfrak{a}_s)^2\,\delta(\mathfrak{n}_r-\mathfrak{n}_s)\,\mathrm{d}\omega_r\,\mathrm{d}\nu_r\,\mathrm{d}\omega_s\,\mathrm{d}\nu_s. \end{aligned}$$

Die Integration nach $\mathrm{d}\omega_r$ läßt sich wegen der δ-Funktion sofort ausführen. Bei der Integration nach $\mathrm{d}\omega_s$ liefert dann für große R nur *die* Stelle einen Beitrag, für die die Einheitsvektoren $\mathfrak{n}_s$ und $\mathfrak{n}$ zusammenfallen. Es gilt nämlich für große R, wenn $f(\mathfrak{n}_s)$ eine beliebige stetige Funktion der Richtung $\mathfrak{n}_s$ ist[1]),

$$\int f(\mathfrak{n}_s)\,e^{iR(\mathfrak{n}_s\mathfrak{n})}\,\mathrm{d}\omega_s = \frac{2\pi}{iR}\left\{f(\mathfrak{n})\,e^{iR}+f(-\mathfrak{n})\,e^{-iR}\right\}. \quad (8)$$

Bei der dann folgenden Integration nach $\mathrm{d}\nu_r$ liefert für große t wieder nur die Resonanzstelle $\nu_{kl} = \nu_r + \nu_s$ einen Beitrag, so daß $j_{kl}\,j_{mn}$ als konstant

---

[1]) Zum Beweise denken wir uns den um die Richtung $\mathfrak{n}$ rotationssymmetrischen Bestandteil $\varphi(\mathfrak{n}_s\mathfrak{n})$ von $f(\mathfrak{n}_s)$ nach $x = \mathfrak{n}_s\mathfrak{n}$ entwickelt:

$$\varphi(\mathfrak{n}_s\mathfrak{n}) = \varphi(x) = \sum a_\nu x^\nu.$$

Die übrigen Bestandteile von $f(\mathfrak{n}_s)$ verschwinden bei der Integration nach $\mathrm{d}\omega_s$ aus Symmetriegründen. Wir erhalten:

$$\int f(\mathfrak{n}_s)\,e^{iR\mathfrak{n}_s\mathfrak{n}}\,\mathrm{d}\omega_s = \int \varphi(\mathfrak{n}_s\mathfrak{n})\,e^{iR\mathfrak{n}_s\mathfrak{n}}\,\mathrm{d}\omega_s = 2\pi\int_{-1}^{1}\sum a_\nu x^\nu e^{iRx}\,\mathrm{d}x$$

$$= \frac{2\pi}{iR}\sum a_\nu\left\{e^{iR}-(-1)^\nu e^{-iR}+\frac{1}{R}\cdots\right\} = \frac{2\pi}{iR}\left\{\varphi(1)\,e^{iR}-\varphi(-1)\,e^{-iR}+\frac{1}{R}\cdots\right\}$$

$$= \frac{2\pi}{iR}\left\{f(\mathfrak{n})\,e^{iR}-f(-\mathfrak{n})\,e^{-iR}\right\} + \text{Glieder von der Ordnung } \frac{1}{R^2}.$$

betrachtet werden kann. Integrale dieses Typus wurden von Bethe[1]) berechnet. Es gilt für große t:

$$\int_{-s}^{s} e^{i a x} \frac{1-e^{-i x t}}{i x} \mathrm{d}x = \begin{cases} 0, \text{ wenn } t < a \text{ oder } a < 0; \\ 2\pi, \text{ wenn } t > a > 0. \end{cases} \tag{9}$$

Bei der Integration nach $\mathrm{d}\nu_r$ fällt also das zweite Glied aus der Klammer von (8) weg und wir erhalten, falls $t > \frac{(\varkappa_r + \varkappa_s) R}{2\pi(\nu_r + \nu_s)} = \frac{R}{c}$:

$$\left.\begin{aligned} 2\dot{a}_n &= e^{2\pi i(\nu_{kl} - \nu_{nm})t} \int_0^{\nu_{kl}} \frac{c}{i\nu_{kl}R} j_{kl} j_{mn} e^{\frac{2\pi i}{c}\nu_{kl}R} \mathrm{d}\nu_s, \\ &= \frac{c}{iR} j_{kl} j_{mn} e^{2\pi i(\nu_{kl} - \nu_{mn})t} e^{\frac{2\pi i}{c}\nu_{kl}R}, \text{ falls } t > \frac{R}{c}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

In j_{kl} und j_{mn} ist dabei $\varkappa_r \mathfrak{n}_r + \varkappa_s \mathfrak{n}_s$ durch $\mathfrak{n}(\varkappa_r + \varkappa_s) = 2\pi\nu_{kl}\mathfrak{n}/c$ zu ersetzen. Ist $t < R/c$, so verschwindet $\dot{a}_n$ nach Formel (9). Unsere Hamiltonfunktion (5) trägt also der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes Rechnung. Ein Vergleich zwischen (10) und dem Ergebnis der gewöhnlichen Strahlungstheorie zeigt vollständige Übereinstimmung. Insbesondere liefern für den Resonanzfall $\nu_{mn} = \nu_{kl}$ beide Theorien übereinstimmend:

$$|a_n|^2 = \frac{c^2}{4R^2} |j_{kl}|^2 |j_{mn}|^2 \left(t - \frac{R}{c}\right)^2,$$

also quadratisches Anwachsen der Wahrscheinlichkeit mit der Zeit.

Hätten wir die Strahlungsdämpfung des Atoms 1 in üblicher Weise berücksichtigt, so wäre in (6), (7) und (10) ν_{kl} komplex geworden und wir hätten die Form der Spektrallinie genau wie in der Lichtquantentheorie erhalten.

Streuung und Interferenz. Von Atom 1 ausgesandte Strahlung mit der Frequenzsumme ν_{kl} soll nun von Atom 2 gestreut werden. Die Streuung gehe in der Weise vor sich, daß das Atom 2 zunächst bei dem Übergang $m \to n$ die beiden Neutrinos absorbiert und anschließend daran bei dem Übergang $n \to i$ wieder zwei Neutrinos emittiert. Die Amplitude des Zwischenzustandes n ist durch (10) gegeben. Die Emission erfolgt wieder unter der Wirkung des Gliedes W_1 in (4) und führt zum Anwachsen des Endzustandes:

$$a_{i;rs} = \sum_n a_n j_{ni} e^{2\pi i(\nu_{ni} - \nu_r - \nu_s)t} (\mathfrak{a}_r \mathfrak{a}_s)(\delta \mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s) \mathrm{d}\omega_r \mathrm{d}\nu_r \mathrm{d}\omega_s \mathrm{d}\nu_s)^{1/2}. \tag{11}$$

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) **4**, 446, 1930.

Die Emission schließt also an den Zwischenzustand n in genau der gleichen Weise an wie in der Lichtquantentheorie. Da a_n nach (10) mit dem a_n der Lichtquantentheorie übereinstimmt und die Emissionsprozesse in beiden Theorien zu Strahlungen von übereinstimmender Wirkung führen, muß auch die nach (11) gestreute Strahlung auf ein Atom 3 die gleiche Wirkung ausüben wie gestreute Lichtquantenstrahlung.

Durch die Gleichungen (10) und (11) wird auch die Frage nach den Interferenzerscheinungen entschieden. Man möchte zunächst befürchten, daß die Neutrinos entsprechend der ihnen zukommenden größeren Wellenlänge anders interferieren als das von ihnen vertretene Lichtquant. Da jedoch die Streuung stets nach Gleichung (5) erfolgt, tritt ein solcher Unterschied nicht auf. Denken wir uns z. B. die von Atom 1 emittierte Strahlung an den Atomen 2 und 3 kohärent gestreut und von einem Atom 4 absorbiert, so schwingen die Atome 2 und 3 genau wie in der Lichtquantentheorie, da der ortsabhängige Phasenfaktor in (10) nur die Frequenz ν_{kl}, nicht aber die Neutrinofrequenzen enthält. Diese Phasenfaktoren übertragen sich gemäß (11) auch auf das von beiden Atomen gestreute Licht und kommen in Atom 4 genau wie in der klassischen Theorie miteinander zur Interferenz. Damit führt also die Neutrinotheorie zu denselben Beugungs- und Brechungsgesetzen wie die Lichtquantentheorie.

§ 3. Abweichungen von der Lichtquantentheorie.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Erscheinungen, die durch W_1 und W_2 in den Gleichungen (4) bewirkt worden waren, führt W_3 zu Abweichungen von der Lichtquantentheorie. Es dürfte allerdings schwer fallen, auf Grund dieser Abweichungen eine experimentelle Entscheidung zwischen Lichtquanten- und Neutrinotheorie herbeizuführen.

Raman-Effekt ohne Richtungsänderung. Gehen wir von einem Zustand aus, in dem ein Neutrino im Zustand r und ein Atom im Zustand m vorhanden ist, so kann unter der Wirkung von W_3 das Atom in einen Zustand n, das Neutrino in einen Zustand s übergehen. Für die Amplitude a_s des so entstehenden Zustandes gilt nach (5):

$$a_s = j''_{r,-s}\, e^{-2\pi i(\nu_{nm}-\nu_r+\nu_s)t}\,(\mathfrak{a}_r\,\mathfrak{a}_s)\,(\delta(\mathfrak{n}_r-\mathfrak{n}_s)\,d\omega_r\,d\nu_r\,d\omega_s\,d\nu_s)^{1/2}.$$

$j''_{r,-s}$ unterscheidet sich von j''_{rs} in (7) nur durch das Vorzeichen von $\varkappa_s$ im Retardierungsfaktor. Integration von 0 bis t und Übergang zum Absolutquadrat ergibt:

$$|a_s|^2 = |j''_{r,-s}|^2 \frac{1-\cos 2\pi(\nu_{nm}-\nu_r+\nu_s)\,t}{2\pi^2(\nu_{nm}-\nu_r+\nu_s)^2}(\mathfrak{a}_r\,\mathfrak{a}_s)^2\,\delta(\mathfrak{n}_r-\mathfrak{n}_s)\,d\omega_r\,d\nu_r\,d\omega_s\,d\nu_s.$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit eines solchen „Raman-Prozesses" mit beliebiger Komponente s wird

$$\int\int |a_s|^2 \, \mathrm{d}\omega_s \, \mathrm{d}\nu_s = t\,|\ddot{j}_{r,-s}|^2 \, \mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r = \frac{c^2}{\nu_r^2} |\ddot{j}_{r,-s}|^2 J_r t. \qquad (12)$$

J_r ist die (bei großem Volumen des Periodizitätswürfels verschwindend kleine) Intensität des durch $a_r = 1$ dargestellten Neutrinostromes. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses, der in der Lichtquantentheorie nicht vorkommt, ist also durchaus nicht verschwindend. Trotzdem ist bei Untersuchung des Raman-Effektes im durchfallenden Licht kein Ergebnis zu erwarten, das von der Lichtquantentheorie abweicht. Lassen wir nämlich nicht ein einzelnes Neutrino auf das Atom auffallen, sondern das von einem anderen Atom ausgesandte Neutrinopaar, so tritt der Effekt nicht in Erscheinung. Zum Beweise nehmen wir wieder an, daß das Strahlungsfeld (6) des Atoms 1 wieder auf Atom 2 einwirkt, diesmal jedoch vermöge des Terms W_3. Wenn wir in (6) die Indizes r, s durch q, r ersetzen, so gilt für die Amplitude a_{qs} des Zustandes, bei dem r infolge von W_3 in s übergegangen ist:

$$\dot{a}_{qs} = \sum_r a_{qr} \ddot{j}_{r,-s} \, e^{-2\pi i(\nu_{nm} - \nu_r + \nu_s)t} \, (\mathfrak{a}_r \mathfrak{a}_s)^2 \left(\delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s) \, \mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r \, \mathrm{d}\omega_s \, \mathrm{d}\nu_s\right)^{1/2}$$

$$= \sum_r \ldots \left(\delta(\mathfrak{n}_q - \mathfrak{n}_r)\, \delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s) \, \mathrm{d}\omega_q \, \mathrm{d}\nu_q \, \mathrm{d}\omega_s \, \mathrm{d}\nu_s\right)^{1/2} \mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r .$$

Bei der Integration nach $\mathrm{d}\omega_r$ erhalten wir also Null, wenn $\mathfrak{n}_q \neq \mathfrak{n}_s$, dagegen etwas Endliches, wenn $\mathfrak{n}_q = \mathfrak{n}_s$ ist. Es gilt also auch

$$|a_{qs}|^2 = 0, \text{ wenn } \mathfrak{n}_q \neq \mathfrak{n}_s; \; |a_{qs}|^2 \neq \infty, \text{ wenn } q = \mathfrak{n}_s .$$

Wenn wir nun bei der Berechnung der Gesamtwahrscheinlichkeit des gesuchten Prozesses $|a_{qs}|^2$ bei festgehaltenem $\mathfrak{n}_q$ nach $\mathrm{d}\omega_s$ integrieren, so fehlt die Singularität der δ-Funktion und das Integral verschwindet. Der Term W_3 bedingt also keinen direkt beobachtbaren zusätzlichen Raman-Effekt.

Strahlungsdichte. Da die Neutrinos der Fermi-Statistik genügen, ist die Energiedichte im thermodynamischen Gleichgewicht eine andere als beim Licht. Man kann sich aber mit Jordan, a. a. O., die Frage vorlegen, ob nicht durch die Art der Wechselwirkung zwischen den Atomen und den Neutrinos das Plancksche Strahlungsgesetz vorgetäuscht wird. Ist $\varrho_r \, \mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r$ die Dichte der (in bestimmter Richtung polarisierten) Neutrinos des Intervalls $\mathrm{d}\omega_r \, \mathrm{d}\nu_r$, so ist im thermischen Gleichgewicht

$$\varrho_r = \frac{\nu_r^3}{c^3} \, \frac{1}{\Theta^{\nu_r} + 1}; \qquad \Theta = e^{\frac{h}{kT}}.$$

Die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit eines Atoms aus einem höheren Zustand k zu einem tieferen Zustand l besteht aus der Wahrscheinlichkeit w_1 der spontanen Emission, die wir in § 2 besprochen haben, und der Wahrscheinlichkeit w_2 für den Übergang durch „Raman-Effekt ohne Richtungsänderung".

Wir erhalten w_1, indem wir die spontane Emission wie in § 2 behandeln, jedoch vor der Integration nach $d\nu_r$ mit den Dichten der freien Zustände multiplizieren und über $d\omega_r$ integrieren:

$$w_1 = \frac{1}{2}\int |j_{kl}|^2 \, d\omega_r \cdot \int \frac{d\nu_r}{(\Theta^{-\nu_r}+1)\,(\Theta^{-(\nu_{kl}-\nu_r)}+1)} .$$

Weiter folgt aus (12) wegen $J_r = c\varrho_r \, d\omega_r \, d\nu_r$:

$$w_2 = \int d\omega_r \int_0^\infty d\nu_r \frac{c^3}{\nu_r^2} |j''_{r,-s}|^2 \varrho_r \left(1 - \frac{c^3}{\nu^3}\varrho_s\right)$$

$$= \int d\omega_r \int_0^\infty \frac{|j''_{r,-s}|^2 \, d\nu_r}{(\Theta^{\nu_r}+1)\,(1+\Theta^{-\nu_{kl}-\nu_r})} .$$

Mit Rücksicht auf den Energiesatz dürfen wir ähnlich wie in § 2 $j''_{r,-s}$ durch j_{kl} ersetzen. Es gilt dann nach Gleichung (11) und (12) der erwähnten Arbeit von Jordan:

$$\left.\begin{aligned} w_1 + w_2 &= \frac{1}{2}\int |j_{kl}|^2 \, d\omega_r \\ &\left\{\int_0^{\nu_{kl}} \frac{\Theta^{\nu_{kl}} \, d\nu_r}{(1+\Theta^{\nu_r})\,(1+\Theta^{\nu_{kl}-\nu_r})} + 2\int_0^\infty \frac{\Theta^{\nu_{kl}+\nu_r} \, d\nu_r}{(1+\Theta^{\nu_{kl}+\nu_r})\,(1+\Theta^{\nu_r})}\right\} \\ &= \frac{1}{2}\,\frac{\nu_{kl}\,\Theta^{\nu_{kl}}}{1-\Theta^{\nu_{kl}}}\int |j_{kl}|^2 \, d\omega_r . \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Es tritt also ganz von selbst der für das Plancksche Gesetz charakteristische Nenner auf und auch die übrigen Faktoren stimmen mit dem Ergebnis der Lichtquantentheorie überein.

Erzwungene Emission. Für die Gültigkeit des Planckschen Strahlungsgesetzes ist es wichtig, daß die Emissionswahrscheinlichkeiten der Atome mit wachsender Strahlungsdichte zunehmen. Infolge des Raman-Effektes ohne Richtungsänderung bewirkt das Vorhandensein eines Neutrinos tatsächlich eine Erhöhung der Emissionswahrscheinlichkeit (anti-Stokesscher Raman-Effekt), und der vorige Abschnitt zeigte, daß diese Erhöhung gerade zur Vortäuschung der Planckschen Energieverteilung ausreicht.

Während so im thermodynamischen Gleichgewicht die „erzwungene Emission" wie in der Lichtquantentheorie ihre Schuldigkeit tut, zeigt sich bei der entsprechenden Untersuchung der Elementarprozesse eine Abweichung von den gewohnten Gesetzen. Denken wir uns zwei Atome im gleichen angeregten Zustand, so erhöht sich nach der üblichen Strahlungstheorie die Emissionswahrscheinlichkeit des Atoms 2, wenn es durch die von Atom 1 emittierte Strahlung zum Quantensprung ermutigt wird. Nach der Neutrinotheorie fehlt dieser Effekt, da der „Raman-Effekt ohne Richtungsänderung", wie wir gesehen haben, beim Licht einzelner Atome nicht auftritt. Allerdings dürfte die nach der Lichtquantentheorie erwartete Erhöhung der Emissionswahrscheinlichkeit der Beobachtung nicht zugänglich sein, da die zusätzliche Intensität in der Richtung der einfallenden Strahlung emittiert wird und deshalb nur einen geringfügigen Zusatz zur ungestreuten Intensität liefert.

§ 4. Diskussion.

Wir haben gesehen, daß die Hamilton-Funktion (5) mit der Wechselwirkungsenergie (4) Absorption, spontane Emission, Streuung und Interferenz des Lichtes richtig wiedergibt und daß sie den „Raman-Effekt ohne Richtungsänderung" so liefert, wie es nach Jordan zur Vortäuschung der Planckschen Energieverteilung erforderlich ist. Diesen Vorzügen stehen eine Reihe Nachteile gegenüber. Den Schönheitsfehler, daß sich die Hamilton-Funktion nicht in so befriedigender Weise aus den elektrodynamischen Gesetzen ableiten läßt, wie in der Lichtquantentheorie, wird man nicht so ernst nehmen. Schwerer wiegen die Einwände, die mit dem ungewohnten Auftreten der δ-Funktionen in der Hamilton-Funktion zusammenhängen. Das Erscheinen eines solchen nicht analytischen Elements in der Hamilton-Funktion geht auf die Forderung zurück, daß die beiden Neutrinos, die ein Lichtquant vertreten, das Atom in gleicher Richtung verlassen. Diese Forderung ist unvermeidlich, wenn der Rückstoßimpuls bei der Lichtemission in der bisherigen Weise herauskommen soll und wenn man die Abnahme der Lichtintensität mit R^{-4}, die ja eigentlich der Energieübertragung durch *zwei* Partikel entsprechen würde, vermeiden will. Nach einer Bemerkung über die Unterscheidung von Neutrino und Antineutrino und über die Selbstenergie des Elektrons wollen wir kurz auf die Schwierigkeiten hinweisen, die durch die δ-Funktionen hereingebracht werden.

Neutrino und Antineutrino. Will man den Unterschied zwischen Neutrinos und Antineutrinos berücksichtigen, so wird man die Summe in Gleichung (4) über alle Neutrino- und Antineutrinozustände erstrecken

und wird in den Termen W_1 und W_2 die Glieder streichen, die zu einem Entstehen oder Verschwinden von zwei gleichartigen Neutrinos führen, in W_3 dagegen die Glieder, die die Verwandlung eines Neutrinos in ein Antineutrino und umgekehrt bewirken würden[1]). Außerdem muß man W noch durch $\sqrt{2}$ dividieren, um bei der doppelten Zahl von Zuständen die alten Übergangswahrscheinlichkeiten zu erhalten. Unterscheiden wir die Neutrino- und Antineutrinozustände durch lateinische bzw. griechische Indizes, so erhalten wir an Stelle von (4) und (5):

$$H = c(\vec{\gamma}, \mathfrak{p}) + e\varphi - \gamma_4 mc^2 + \sum_r N_r h\nu_r + \sum_\varrho N_\varrho h\nu_\varrho + W; \quad (14)$$

$$W = e\sqrt{\frac{h}{2\pi c}} \sum_{r,\varrho} (\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_r)(W_1 + W_2)(\mathfrak{a}_r, \mathfrak{a}_\varrho)\left(\delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_\varrho)\, d\omega_r\, d\nu_r\, d\omega_\varrho\, d\nu_\varrho\right)^{1/2} \varepsilon_r\, \varepsilon_\varrho$$

$$+ \frac{e}{2}\sqrt{\frac{h}{2\pi c}} \sum_{r,s} (\vec{\gamma}, \mathfrak{a}_r)\, W_3^{rs}(\mathfrak{a}_r \mathfrak{a}_s)\left(\delta(\mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_s)\, d\omega_r\, d\nu_r\, d\omega_s\, d\nu_s\right)^{1/2} \varepsilon_r\, \varepsilon_s + \cdots \quad (15)$$

Das durch Punkte angedeutete dritte Glied geht aus dem zweiten durch Vertauschung von r, s mit ϱ, σ hervor. Ferner ist nunmehr in den Gleichungen (4a) und (4b) der Index s durch ϱ zu ersetzen. W_3^{rs} ist mit W_3, Gleichung (4c) identisch. Ein Faktor 2 in der ersten Zeile von (15) rührt wieder davon her, daß in (4) jedes Glied zweimal auftrat.

Die Ergebnisse der bisherigen Rechnungen werden durch den Übergang von (4), (5) zu (14), (15) nicht geändert.

Selbstenergie. Gehen wir von einem Zustand aus, in dem ein Atom und kein Neutrino vorhanden ist, so erhalten wir bei Anwendung der üblichen Störungsrechnung auf (14), (15) in *erster* Näherung keinen Beitrag zur Energiestörung. Würden wir (4), (5) in der ursprünglichen Form anwenden, so würden schon in erster Näherung die Glieder $r = s$ in W_1 einen unendlichen Beitrag liefern. Diese Schwierigkeit läßt sich jedoch ohne weiteres dadurch vermeiden, daß man in (2) und allen Formeln von § 2 und § 3 die Glieder $r = s$ bei der Summation fortläßt.

Die Energiestörung *zweiter* Näherung kommt dadurch zustande, daß das System infolge der Störung zeitweise in einen Zustand mit zwei Neutrinos übergehen und dann wieder in den Ausgangszustand zurückkehren kann. Dieser Vorgang ist analog zu den Doppelprozessen, die zur Lichtstreuung

[1]) Man kann dieses Streichen schon in der ungequantelten Form (2) vornehmen, wenn man das Cosinusprodukt gemäß der Formel

$$2\cos\alpha\cos\beta = \cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)$$

zerlegt. Der erste Summand entspricht $W_1 + W_2$, der zweite W_3.

führen. Wegen der Übereinstimmung der Streuformeln in der Lichtquanten- und der Neutrinotheorie erhält man daher auch gleichartige Ausdrücke für die Energiestörung zweiter Näherung[1]). Dies führt zu der traurigen Folgerung, daß auch in der Neutrinotheorie die Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung in zweiter Näherung eine unendliche Energiestörung und damit eine unendliche Selbstenergie des Elektrons ergibt. Wir stellen also fest, daß man bei Anwendung der Hamilton-Funktionen (4), (5) oder (14), (15) zwar die Nullpunktsenergie des ungestörten Strahlungsfeldes vermeidet, aber für die Selbstenergie des Elektrons nichts gegenüber der üblichen Lichtquantentheorie gewinnt.

Thermisches Gleichgewicht. In § 3 haben wir gesehen, daß ein Neutrinofeld im thermodynamischen Gleichgewicht auf die Atome genau so einwirkt wie ein Lichtquantenfeld. Schwieriger ist jedoch die Frage zu beantworten, ob sich das Wärmegleichgewicht genau so leicht einstellen kann wie in einem Lichtquantenfeld. Der Umstand, daß die beiden emittierten oder absorbierten Neutrinos die gleiche Richtung haben müssen, bedeutet eine erhebliche Verringerung der möglichen Prozesse und damit wohl eine Erschwerung für die Einstellung der statistischen Verteilung. Solange aber die Neutrinos nicht regellos verteilt sind, sondern noch den Charakter der Atomstrahlung zeigen, fällt nach § 3 der „Raman-Effekt ohne Richtungsänderung" und damit die erzwungene Emission weg. Unwirksamkeit der erzwungenen Emission heißt aber Wiensche Strahlungsintensität an Stelle der Planckschen.

Die Frage, ob und wie rasch die statistische Verteilung der Neutrinos erreicht wird, hängt offenbar zusammen mit der Schärfe der verwendeten δ-Funktionen. Die Ableitung von Gleichung (10) zeigt, daß die beobachtete Lichtintensität stärker als mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt, sobald die in Lichtwellenlängen gemessene Entfernung zwischen Objekt und Beobachter größer wird als die reziproke Breite der δ-Funktionen in W_1 und W_2, Gleichung (4). Da das R^2-Gesetz bis in kosmische Dimensionen geprüft ist, müssen die δ-Funktionen in W_1 und W_2 sehr scharf sein. Die Neutrinos eines entstehenden oder zu absorbierenden Paares müssen also sehr genau die gleiche Richtung haben. Anders ist es mit den δ-Funktionen in W_3. Ihre Breite läßt sich experimentell nur schwer kontrollieren, so daß man ihnen eine größere Breite zuschreiben könnte. Da jedoch W_3

[1]) Der Unterschied besteht in dem Auftreten von $\iint \mathrm{d}\nu_r\,\mathrm{d}\nu_\varrho$ an Stelle von $\int \nu_r\,\mathrm{d}\nu_r$, wodurch für die Konvergenz nichts gewonnen ist.

nur selten zur Wirkung kommt, scheint auch dieser Ausweg nicht gangbar[1]). Man muß also damit rechnen, daß bei einer Untersuchung der Vorgänge, die zum thermischen Gleichgewicht führen, erhebliche Schwierigkeiten auftauchen.

Ungenauigkeitsrelation. Das Auftreten der δ-Funktionen in der Hamilton-Funktion ist auch merkwürdig im Hinblick auf die Ungenauigkeitsrelation. Durch die Feststellung der Flugrichtung *eines* der beiden Neutrinos eines Paares ist auch die Flugrichtung des zweiten Neutrinos scharf bestimmt. Da man ferner mit gutem Recht annehmen kann, daß das Neutrinopaar im Wirkungsbereich des emittierenden Atoms entstanden ist, so ist damit über den Ort des zweiten Neutrinos mehr bekannt, als nach der Ungenauigkeitsrelation bei bestimmter Flugrichtung bekannt sein dürfte. Zwar ist die Bestimmung der Flugrichtung eines *einzelnen* Neutrinos auf Grund der hier besprochenen Hamilton-Funktion nicht möglich, so daß keine Widersprüche gegen die Ungenauigkeitsrelation experimentell festgestellt werden können. Die Neutrinotheorie hat aber nur dann Sinn, wenn die Neutrinos auch im Kernbau oder sonstwo eine Rolle spielen. Da eine solche außerhalb der Optik liegende Reaktionsmöglichkeit leicht zu einer Feststellung der Richtung des einzelnen Neutrinos führen kann, können auch von hier aus der Neutrinotheorie des Lichtes Schwierigkeiten entstehen.

Fig. 1. Ausdehnung der Wellenfunktion eines Neutrinos bei bekannter Flugrichtung des Partners.
λ = Neutrinowellenlänge,
b = Breite der δ-Funktionen (im Bogenmaß).

Der besprochene Verstoß gegen die Ungenauigkeitsrelation ist der Grund für die merkwürdige Erscheinung, daß der „Raman-Effekt ohne Richtungsänderung" zwar beim freien, nicht aber bei dem von einem Atom emittierten Neutrino in meßbarer Stärke auftritt. Bei festgelegter Richtung des einen Neutrinos eines Paares ist die Wellenfunktion des anderen keine

[1]) Es bleibt schließlich noch die Möglichkeit, den Term W_3 in der Hamilton-Funktion so abzuändern, daß die erzwungene Emission auftritt. Steht z. B. in W_3 die δ-Funktion an Stelle ihrer Wurzel, so tritt der Raman-Effekt ohne Richtungsänderung auch bei der von Atomen emittierten Strahlung auf. Er führt dann aber nicht nur zu der erwünschten erzwungenen Emission, sondern macht sich auch als selbständiger Effekt in solchem Maße geltend, daß er bisher nicht der Beobachtung hätte entgehen können. Ferner darf man dann nicht mehr mit der einzelnen Komponente des Neutrinofeldes rechnen, sondern nur mit Wellenpaketen, deren Richtungsunschärfe größer ist als die Breite der δ-Funktionen in W_3.

Kugelwelle[1]), sondern eine ebene Welle, die über einen weiten Raum ausgedehnt ist (vgl. Fig. 1). Sie ist deshalb schon in der nächsten Umgebung des emittierenden Atoms nur mit verschwindend kleiner Amplitude vorhanden und führt nicht zu meßbaren Effekten.

Zusammenfassung.

Die Hamilton-Funktion (4), (5) gibt die spontane Emission, die Absorption, die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit, die Streuung und die Interferenz des Lichtes richtig wieder. Obwohl die erzwungene Emission fehlt, wirkt ein Neutrinofeld im thermodynamischen Gleichgewicht auf die Atome genau so ein, wie ein Lichtquantenfeld mit Planckscher Strahlungsdichte. Die unendliche Selbstenergie des Elektrons tritt auch hier auf. Die übereinstimmende Flugrichtung der beiden Neutrinos, die ein Lichtquant vertreten, bringt einige noch ungeklärte Schwierigkeiten mit sich.

[1]) Auch keine „Nadelstrahlung", da hierfür das Atom viele Neutrinowellenlängen groß sein müßte. Erst in der Entfernung λ/b (Bezeichnung wie in Fig. 1) geht die Neutrinowelle in „Nadelstrahlung" über. Von dieser (möglicherweise unendlich großen) Entfernung ab nimmt die Lichtintensität mit der vierten Potenz der Entfernung ab.

Bemerkung über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen.

Von **R. G. J. Fraser, H. S. W. Massey** und **C. B. O. Mohr** in Cambridge.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1935.)

Die Geometrie der Methode der gekreuzten Molekularstrahlen wird für den Fall eines Primärstrahles von rechteckigem Querschnitt behandelt. Eine Neuauswertung der bereits früher mit dieser Methode erhaltenen Stoßquerschnitte von Na-Hg und K-Hg wird vorgenommen. Es wird gezeigt, daß die korrigierten Werte mit den zu erwartenden van der Waalsschen Potentialen im Einklang sind.

Die Molekularstrahlmethode ist besonders geeignet, näheres über die molekularen Kraftfelder festzustellen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn bei den Versuchen einigermaßen genau definierte geometrische Bedingungen eingehalten werden, wie es bei der Methode der gekreuzten Strahlen der Fall ist[1]). Bei dieser Methode kreuzt ein schmaler Strahl von Atomen (der Primärstrahl) einen anderen Strahl aus schwereren Atomen rechtwinklig und wird dabei gestreut. Die Streuung des Primärstrahls erfolgt fast vollständig innerhalb eines sehr kleinen Winkelbereichs von der Größenordnung eines Grades. Um die an sich sehr geringe Streuintensität zu vergrößern, ist es am bequemsten, dem Primärstrahl einen rechteckigen Querschnitt zu geben, dessen eine Seite (Höhe des Strahles) viel größer ist als die andere (Breite)[2]). Bei dieser Anordnung wird der Strahl mit einem Auffängerspalt aufgefangen, dessen Höhe parallel zur Höhe des Primärstrahls justiert und dessen Breite veränderlich ist. Während des Versuchs wird die Breite des Auffängerspalts allmählich vergrößert. Die Verbreiterung des Auffängerspaltes erlaubt die Aufnahme von um immer größere Winkel seitlich gestreuten Atomen. Im Gegensatz dazu bleibt die Höhe des Auffängerspaltes konstant, und ist von vornherein so groß bemessen, daß praktisch alle in Richtung der Höhe des Primärstrahles gestreuten Atome aufgenommen werden.

Wenn die Breite des Auffängerspaltes so eingestellt ist, daß alle in der Richtung der Breite des Primärstrahles um Winkel bis zu Θ_1 gestreuten Atome hindurch können, so nimmt Broadway für die gesamte vom Auffängerspalt aufgenommene Intensität der Streustrahlung den angenäherten Wert

$$I'(\Theta_1) = I + 2\int_0^{\Theta_1} I(\Theta) \cdot \sin\Theta \cdot \mathrm{d}\Theta \qquad \text{(A)}$$

[1]) R. G. J. Fraser u. L. F. Broadway, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 626, 1933. — [2]) L. F. Broadway, ebenda S. 634.

an. Dabei ist $I(\Theta)$ die Streuintensität pro Raumwinkeleinheit für einen Streuwinkel Θ, und I die entsprechende Intensität für einen verschwindend kleinen Streuwinkel[1]).

Knauer[2]) dagegen behauptet, daß die obige Formel lauten sollte:

$$I'(\Theta_1) = I + 2\int_0^{\Theta_1} I(\Theta) \cdot \mathrm{d}\,\Theta. \tag{B}$$

Um klarzustellen, welche von diesen beiden Formeln die bessere Näherung darstellt, und in Hinblick auf die geometrischen Vorzüge der Methode der gekreuzten Strahlen selbst bei rechteckigem Querschnitt des Primärstrahles, schien es uns lohnend, die Geometrie der Anordnung im einzelnen zu untersuchen.

Wir betrachten einen Punkt C in der Schnittlinie der beiden gekreuzten Strahlen, an dem Streuung stattfindet (Fig. 1). CO sei der unabgelenkte Strahl, der die Mitte des Auffängerspaltes bei O trifft. Θ_1 ist der größte

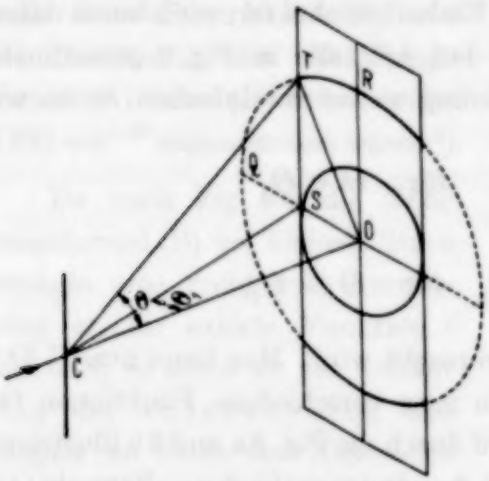


Fig. 1.

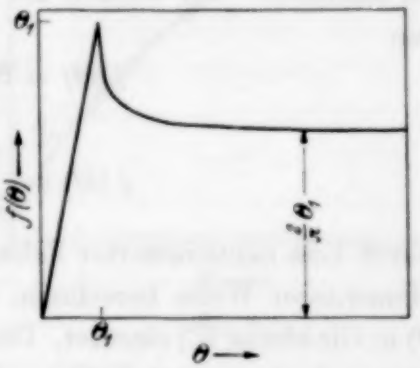


Fig. 2.

Streuwinkel in Richtung der Breite des Auffängerspaltes. Wir betrachten nun Strahlen, welche bei C um einen Winkel zwischen Θ und $\Theta + \Delta\Theta$ in irgendeiner Richtung gestreut worden sind. Wenn $\Theta > \Theta_1$ ist, so trifft nur ein Bruchteil der so gestreuten Strahlen den Auffängerspalt, nämlich nur die Strahlen, die durch den Bogen TR begrenzt werden, während die Gesamtheit der um den Winkel Θ gestreuten Strahlen den Quadranten QR

[1]) Vgl. L. F. Broadway, l. c., S. 634, 2. Absatz. — [2]) F. Knauer, ZS. f. Phys. **93**, 397, 1934.

ausfüllt. Der Bruchteil der in den Auffängerspalt hineinkommenden Streustrahlung ist daher gegeben durch

$$\frac{< ROT}{< ROS} = \frac{\arcsin(OS/OT)}{\pi/2}$$
$$= \frac{2}{\pi} \cdot \text{arc sin} \frac{\operatorname{tg}\Theta_1}{\operatorname{tg}\Theta},$$

wenn man berücksichtigt, daß $OS = CO \operatorname{tg}\Theta_1$.

Daraus folgt als genauer Ausdruck für die Intensität der zwischen 0 und Θ_1 gestreuten Strahlen:

$$I'(\Theta_1) = I + 2\int_0^{\pi/2} I(\Theta) \cdot f(\Theta) \cdot \mathrm{d}\Theta, \qquad \text{(C)}$$

wobei

$$f(\Theta) = \sin\Theta \qquad \text{für} \quad \Theta < \Theta_1,$$
$$= \frac{2}{\pi} \cdot \sin\Theta \cdot \text{arc sin} \frac{\operatorname{tg}\Theta_1}{\operatorname{tg}\Theta} \quad \text{für} \quad \Theta > \Theta_1.$$

Nun nimmt die Intensität $I(\Theta)$ schon sehr kleine Werte an, wenn der Streuwinkel selbst noch klein gegen den Einheitswinkel ist; wir können daher setzen $\sin\Theta = \Theta = \operatorname{tg}\Theta$ und finden, daß $f(\Theta)$ die in Fig. 2 gezeichnete Form annimmt. Wir können die Rechnung weiter vereinfachen, wenn wir setzen

$$f(\Theta) = \Theta \qquad \text{für} \quad \Theta < \Theta_1$$

und

$$f(\Theta) = \frac{2}{\pi} \cdot \Theta_1 \quad \text{für} \quad \Theta > \Theta_1,$$

wodurch kein nennenswerter Fehler verursacht wird. Man kann nun $I'(\Theta_1)$ in elementarer Weise berechnen, indem man verschiedene Funktionen für $I(\Theta)$ in Gleichung (C) einsetzt. Dies wird durch die Fig. 3a und 3b illustriert, bei denen die Intensität $I'(\Theta_1) - I$ nach den drei verschiedenen Formeln (A), (B) und (C) berechnet wurde, wobei für $I(\Theta)$ die nach der Theorie von Massey und Mohr[1]) mit guter Annäherung zu erwartenden Ausdrücke (a) $I(\Theta) = e^{-\Theta^2}$ und (b) $I(\Theta) = e^{-\Theta}$ angesetzt wurden.

Man sieht, daß die Näherungsformel (B) sich der genauen Formel (C) besser anpaßt als die Formel (A); ferner sieht man, daß besonders bei größeren Streuwinkeln diese Anpassung im Falle (b), in welchem $I(\Theta)$ bei größeren Winkeln langsamer abnimmt, nicht so gut ist wie im Falle (a).

---

[1]) H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 434, 1933.

Bei den Versuchen wird $I'(\Theta_1)$ für eine Anzahl von verschiedenen Werten von Θ_1 gemessen. Man extrapoliert dann auf $\Theta_1 = 0$ um $I'(0) = I$ zu finden. Aus dem Verhältnis I/I_0, wobei I_0 die Intensität des Primärstrahles an der Stelle des Auffängers ist, erhält man den Absorptionskoeffizienten, und daraus den Stoßquerschnitt, der eine von den Dimensionen

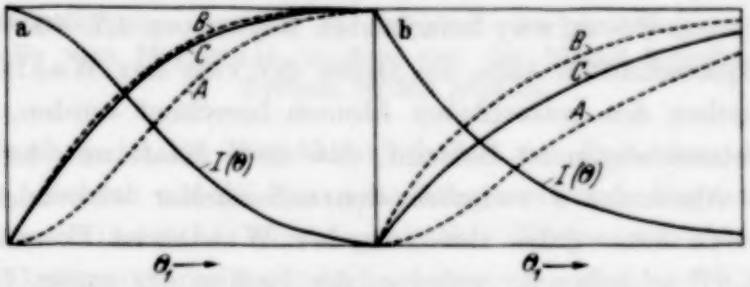


Fig. 3.

der Apparatur unabhängige Größe darstellt. Fig. 4 zeigt die von Broadway bei der Streuung von Natriumatomen an Quecksilberatomen erhaltenen Meßpunkte. Die beiden Kurven veranschaulichen, wohin die Extrapolation nach dem Streuwinkel $\Theta_1 = 0$ bei Benutzung der Näherungsformel (A) bzw. (B) führt, wobei $I(\Theta) = e^{-\Theta^2}$ angenommen wurde[1]).

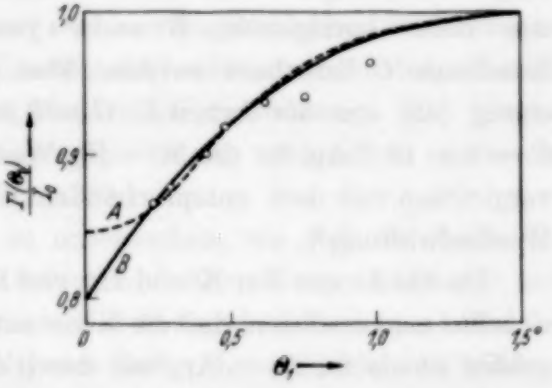


Fig. 4.

Da nach Fig. 3a die Näherungsformel (B) bei kleinen Streuwinkeln eine recht gute Annäherung an die exakte Funktion C darstellt, so sollte sie zur Auswertung der Broadwayschen Messungen an Stelle der Näherungsformel (A) benutzt werden. Daraus folgt natürlich, daß auch die differenzierte Kurve $\mathrm{d}/\mathrm{d}\Theta\ (I/I_0)$ bei Broadway[2]) eine andere Form annimmt und sich der Funktion $I(\Theta) = e^{-\Theta^2}$ bei kleinem Streuwinkel nähert.

Unsere Fig. 4 zeigt ferner, daß die Extrapolation nach Kurve B eine zur Ordinatenachse geneigte Tangente liefert, welche für $\Theta = 0$ den Wert $I/I_0 = 0{,}80$ ergibt, an Stelle des Wertes 0,844, den Broadway durch Extrapolation nach Kurve A mit horizontaler Tangente erhielt. Wenn der

---

[1]) Eine bessere Übereinstimmung mit *allen* Meßpunkten würde man offenbar bei Benutzung einer komplizierteren Funktion für $I(\Theta)$ erhalten. — [2]) l. c., Fig. 4.

Stoßquerschnitt Q durch die von Broadway benutzte Beziehung[1]) definiert wird, so erhält man für den Zusammenstoß von Natrium- und Quecksilberatomen einen Stoßquerschnitt von $5{,}1 \cdot 10^{-14}$ cm^2, während Broadway einen solchen von $3{,}9 \cdot 10^{-14}$ cm^2 aus den Versuchen berechnet hatte. Ebenso erhält man nunmehr für den Stoßquerschnitt beim Zusammenstoß von Kalium- mit Quecksilberatomen den genaueren Wert von $6{,}2 \cdot 10^{-14}$ cm^2 an Stelle des von Broadway berechneten Wertes von $4{,}7 \cdot 10^{-14}$ cm^2. Aus diesen Stoßquerschnitten kann die Größe der van der Waalsschen Anziehung zwischen den betrachteten Atomen berechnet werden. Aus theoretischen Betrachtungen ist bekannt, daß diese Kraft mit der siebenten Potenz des Abstandes r zwischen den aufeinander wirkenden Atomen abnimmt. Man kann daher das van der Waalssche Potential in der Form $C \cdot (a_0/r)^6$ schreiben[2]), wobei a_0 der Radius des ersten Bohrschen Kreises beim Wasserstoffatom ist ($a_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm).

Massey und Mohr[3]) haben Formeln für die Berechnung von Stoßquerschnitten für Zusammenstöße von Atomen, die mit verschiedenen Kraftgesetzen aufeinander einwirken, angegeben.

Durch Vergleich der Formel für die inverse sechste Potenz mit den wie oben korrigierten Broadwayschen Stoßquerschnitten kann die Konstante C berechnet werden. Man erhält so mit Benutzung der Gleichung (43) aus der Arbeit I: $C = 3{,}3 \cdot 10^{-8}$ erg für die Na — Hg- bzw. $C = 3{,}8 \cdot 10^{-8}$ erg für die K — Hg-Wechselwirkung. Diese Werte sind zu vergleichen mit dem entsprechenden Wert $3{,}8 \cdot 10^{-9}$ erg für die Ar — Ar-Wechselwirkung[4]).

Da die Atome Na, K und Hg viel leichter polarisierbar sind als Argon, so sollte man erwarten, daß die Konstante C im Falle Na — Hg und K — Hg größer ist als für Ar — Ar, was durch die Versuchsresultate bestätigt wird.

Wir möchten zum Schluß noch darauf hinweisen, daß die Potenz des Kraftgesetzes, wie in Arbeit I ausgeführt, eigentlich durch Beobachtungen über einen beträchtlichen Temperaturbereich ermittelt werden sollte. Immerhin dürften die obenstehenden Bemerkungen bereits genügen, um ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Molekularstrahlmethode bei der Untersuchung der atomaren Wechselwirkungskräfte zu geben.

---

[1]) Die genaueste Beziehung zwischen Absorptionskoeffizient und Stoßquerschnitt ist die von I. I. Rabi u. W. H. Mais (Phys. Rev. **45**, 773, 1934) abgeleitete. — [2]) R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1930; J. C. Slater u. J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **37**, 682, 1931. — [3]) H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 188, 1934, zitiert als Arbeit I. — [4]) J. E. Lennard Jones, Proc. Phys. Soc. London (A) **43**, 461, 1931.

Über das System Nickel-Mangan. II.

Von **S. Valentiner** in Clausthal.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1935.)

Die Gesetzmäßigkeiten in der Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines Metalls vom Magnetfeld, in dem sich das Metall befindet, werden am System Ni-Mn geprüft.

Gerlach und seine Mitarbeiter[1]) haben eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, die sich auf die Zusammenhänge zwischen Magnetisierung und elektrischem Widerstand ferromagnetischer Körper beziehen, durch die wertvolle Gesetzmäßigkeiten aufgefunden worden sind. Auch Stierstadt, Potter, Weiss, Kapitza u. a. haben wichtiges experimentelles Material geliefert. In guter Bestätigung der theoretisch begründeten Vorstellungen ergaben die Messungen: „Die Vergrößerung der Magnetisierungsvektoren durch wahre Magnetisierung bedingt eine Abnahme des Widerstandes; die ferromagnetische Magnetisierung ist mit einer richtungsabhängigen Widerstandsänderung, nämlich mit einer longitudinalen Widerstandszunahme, einer transversalen Widerstandsabnahme verbunden. Longitudinal bedeutet Parallelität von Magnetisierungsrichtung und Strom, transversal bedeutet, daß Magnetisierungsrichtung und Strom senkrecht zueinander stehen". (Gerlach, l. c. 1933.)

Es schien mir von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Reihe der Ni-Mn-Legierungen, über deren Struktur und über deren elektrische und magnetische Eigenschaften vor kurzem Becker und ich[2]) einiges berichten konnten, in dieser Beziehung verhält, eine Reihe, deren Glieder mit höheren Mn-Gehalten eine starke Abhängigkeit der Magnetisierungsintensität von der Wärmebehandlung zeigen[3]). Denn es war zu erwarten, daß auf Grund der genannten Gesetzmäßigkeiten aus dem Verhalten in elektrischer Beziehung Schlüsse auf das Verhalten des gelösten Mn-Atoms in magnetischer

---

[1]) W. Gerlach, ZS. f. Phys. **59**, 847, 1930; Ann. d. Phys. **6**, 776, 1930; **8**, 649, 1931; K. Schneiderhan, ebenda **11**, 385, 1931; W. Gerlach, ebenda **12**, 849, 1932; E. Englert, ebenda **14**, 589, 1932; ZS. f. Phys. **74**, 748, 1932; E. Englert u. W. Gerlach, Heraeus-Vakuumschmelze 1923 bis 1933, 109, 1933; W. Gerlach, Leipziger Vorträge 1933, S. 10; vgl. auch O. Stierstadt, Phys. ZS. **31**, 561, 1930; ZS. f. Phys. **65**, 575, 1930; **67**, 725, 1931 u. a. — [2]) S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **93**, 795, 1935. — [3]) Bei dieser Untersuchung unterstützten mich in sehr dankenswerter Weise Herr Dr. G. Becker, der am 1. April 1935 eine Stellung in der Technik übernahm, und Herr H. Dobberstein.

Beziehung gezogen werden könnten. Englert (l. c. 1932) hat bereits die Widerstandsänderung einer 10%igen Ni-Mn-Legierung im Magnetfeld untersucht, deren Intensität aber nur wenig von der Alterung beeinflußt wird, und Potter[1]) die Heuslersche Legierung Mn-Al-Cu_2. Während die 10%ige Ni-Mn-Legierung sich durchaus normal verhielt, zeigte sich bei der durch Alterung bekanntlich stark beeinflußbaren Heuslerschen Legierung im Gegensatz dazu weit unterhalb des Curie-Punktes eine Widerstandsabnahme mit wachsendem Feld, deren Betrag mit steigender Temperatur zunächst geringer wurde, dann bei Annäherung an den Curie-Punkt wieder anwuchs.

a) Meßmethode und Meßanordnung.

Die Messungen wurden in einer Voruntersuchung an den bereits in der genannten Arbeit benutzten Stäben ausgeführt. Zur Bestimmung der Magnetisierungsintensität bei verschiedenen Temperaturen diente dabei die früher beschriebene Anordnung[2]) mit zwei gegeneinander geschalteten,

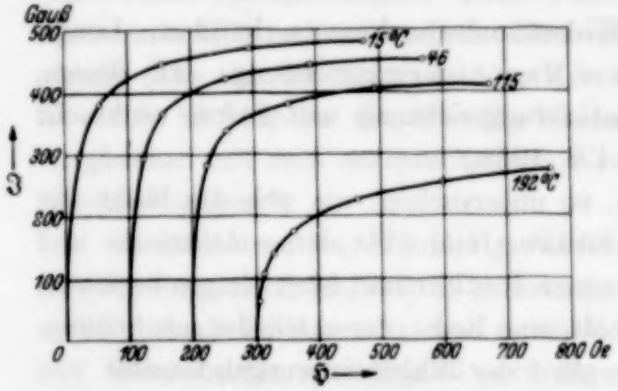


Fig. 1. Magnetisierungkurven der 10,4%igen Legierung bei verschiedenen Temperaturen. Der Übersichtlichkeit halber sind die 46°-, 115°-, 192°-Kurven seitlich um 100, 200, 300 Ø verschoben gezeichnet; für sie gelten die um 100, 200, 300 verminderten Abszissen.

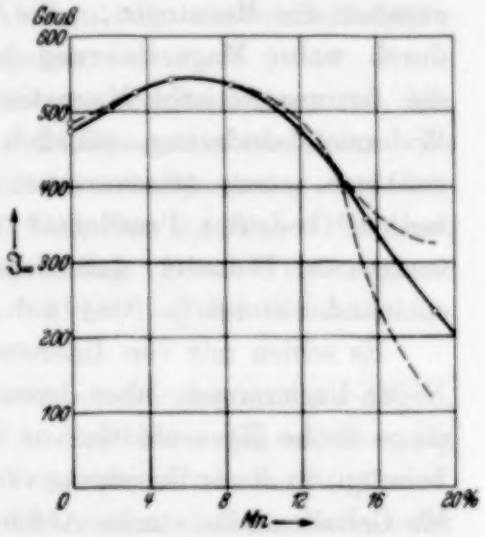


Fig. 2. Abhängigkeit der Intensität 3_∞ vom Atomprozentgehalt Mn nach Sadron (———) und nach Kaya und Kussmann (- - - -, obere Kurve: gealterte Probe, untere: abgeschreckte Probe).

über die Magnetisierungsspule A gewickelten Induktionsspulen D und E; die Probe wurde im Feld aus der einen Induktionsspule in die andere gestoßen. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld befanden sich die Proben in der Mitte einer anderen Magneti-

[1]) H. H. Potter, Phil. Mag. **13**, 233, 1932. — [2]) S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **83**, 371, 1933 (s. S. 400).

sierungsspule B, die freilich kürzer war und daher in ihrem Innern ein homogenes Feld von nur geringerer Ausdehnung besaß, aber höhere Felder herzustellen gestattete. Zur Messung diente die Stromspannungsmeßmethode mit Kompensationsapparat nach Diesselhorst; dabei wurde die Probe von einem Strom von etwa 3 Amp. durchflossen, den eine Akkumulatorenbatterie großer Kapazität lieferte; die Spannungsdrähte waren in einem Abstande von etwa 3 cm zu beiden Seiten der Mitte und in gleicher Entfernung von ihr an den Stab angeklemmt. Wenn auch die besondere Ausmessung des Feldes der Spule eine genügende Homogenität des Feldes wenigstens längs *des* Stabteiles ergab, der zur Stromspannungsmessung diente, wurde aber bei den endgültigen Messungen doch von der Verwendung dieser

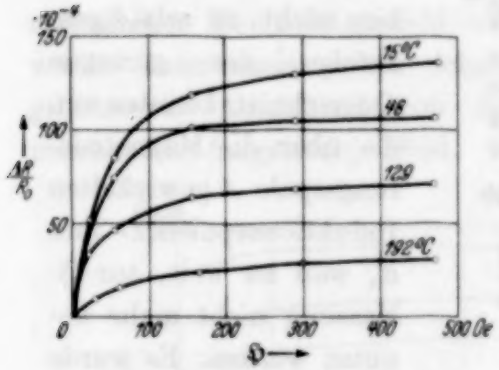


Fig. 3. Abhängigkeit der Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ der 10,4 %igen Legierung vom Feld $\mathfrak{H}$.

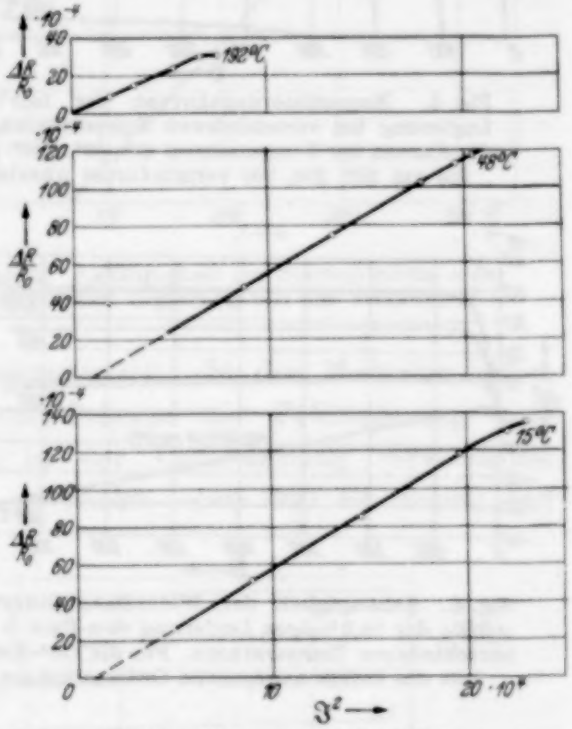


Fig. 4. Abhängigkeit der Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ der 10,4 %igen Legierung von $\mathfrak{H}^2$.

Spule B abgesehen, weil befürchtet werden mußte, daß sich eine geringe transversale Feldkomponente bei dieser Anordnung ausbildete, die die Resultate fälschen könnte. Es wurde daher auch zu den endgültigen *Widerstands*messungen die zur Messung der *Intensität* benutzte Spule A verwendet, zumal es uns zunächst auf die niedrigen Felder ankam. Zu merklich anderen Resultaten führte diese Änderung freilich nicht. Die Verwendung der Spule A war nun allerdings nur möglich nach Verringerung des Querschnitts der Stäbe, da sie mit Spannungsdrähten zu versehen waren, die (auch bei höheren Temperaturen) gut isoliert zwischen Probe und Innenrohr der Spule herausgeführt werden mußten. Die Stäbe wurden daher

auf einen Durchmesser von 4 bis 5 mm abgedreht und mit den Spannungsdrähten in geeignetem Abstande durch Festklemmen versehen. Die Stromzuführungen wurden in die Enden der Stäbe eingeschraubt. Alle Stäbe, auch die für die endgültige Untersuchung neu hergestellten, wurden bei etwa 900° C im Vakuum homogenisiert und nach der mechanischen Bearbeitung etwa 50 Stunden bei 450° gealtert. Spätere Lötungen mußten vermieden werden, um die gegenüber Wärmebehandlungen empfindlichen Proben nicht zu schädigen. Infolge des geringen Querschnitts konnten nun die über die Magnetisierungsspule A gewickelten Induktionsspulen D und E, weil zu weit, zur $\mathfrak{J}$-Messung nicht mehr benutzt werden. Es wurde daher jeder einzelne Stab mit einer einlagigen Induktionsspule C von 70 Windungen zwischen den Spannungsdrähten bewickelt und die Magnetisierungsintensität aus der Induktion bei Ein- und Ausschalten des Feldes berechnet. Die Eichung des ballistischen Galvanometerausschlages geschah mit einer auf Hartgummistab gewickelten Eichspule, die nach der Untersuchung der Proben in das be-

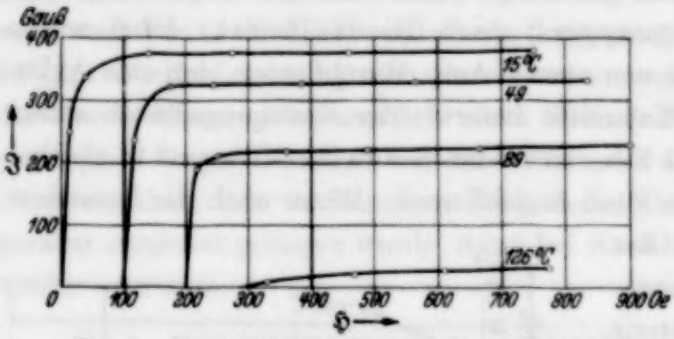


Fig. 5. Magnetisierungskurven der 14,8 %igen Legierung bei verschiedenen Temperaturen. Für die Kurven der Temperaturen 49°, 89°, 126° gelten die um 100, 200, 300 verminderten Abszissen.

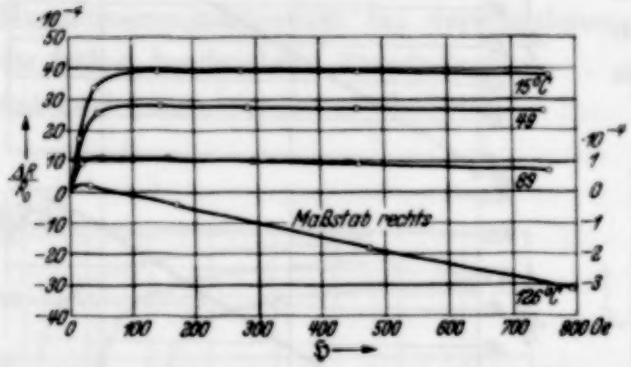


Fig. 6. Abhängigkeit der Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ der 14,8 %igen Legierung vom Feld $\mathfrak{H}$ bei verschiedenen Temperaturen. Für die 126°-Kurve gilt die rechts angegebene Ordinatenskale.

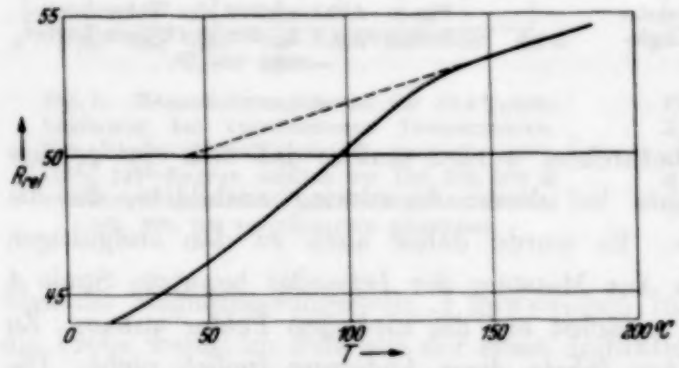


Fig. 7. Abhängigkeit des Widerstandes der 14,8 %igen Legierung von der Temperatur.

kannte Feld an der Stelle der Probe eingebracht wurde. Die Empfindlichkeit dieser Induktionsmeßmethode war zwar geringer als die der früheren mit den beiden gegeneinander geschalteten Induktionsspulen; sie reichte aber bei den Proben für die vorliegenden Zwecke aus. Man hatte den Vorteil der Sicherheit, wirklich am gleichen Stück und zu gleicher Zeit den Widerstand und die Magnetisierung zu erhalten.

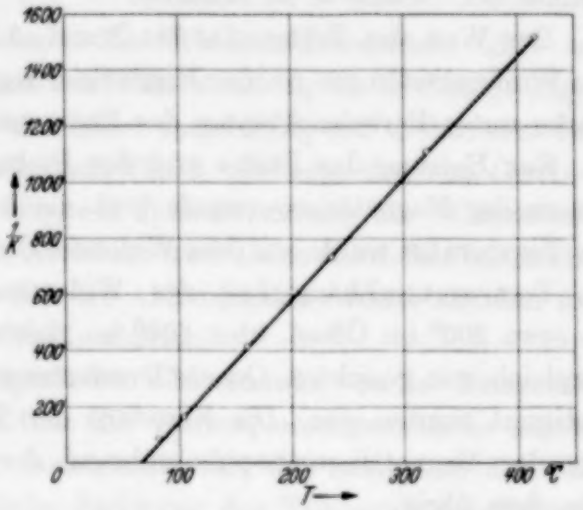


Fig. 8. Abhängigkeit der Suszeptibilität $\varkappa$ der 19,2%igen Legierung von der Temperatur.

Sowohl vor jeder Induktions- wie vor jeder Widerstandsmessung wurde die Probe in einem auf 0 abnehmenden Wechselstromfeld entmagnetisiert. In der Meßreihe selbst wurde dann meist nach folgendem Schema die Feldänderung vorgenommen: Ausgehend von dem in der Untersuchung verwendeten maximalen (negativen) Feld: $-a$ (meist etwa 500 Ø) wurde auf

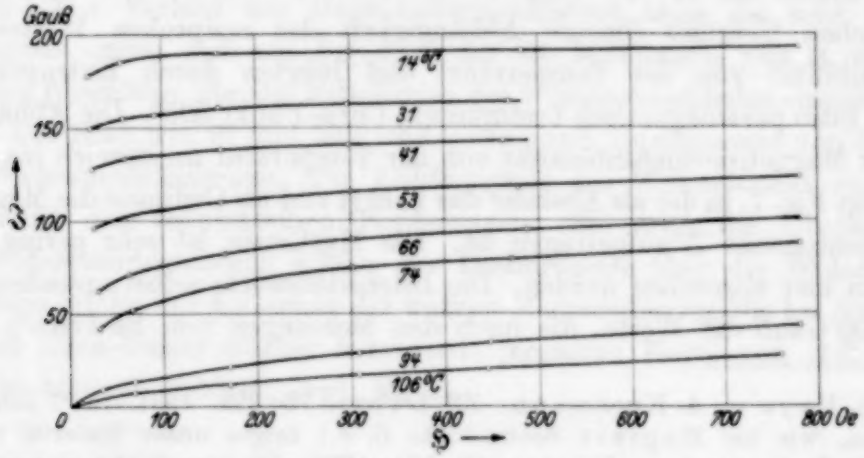


Fig. 9. Magnetisierungskurven der 19,2%igen Legierung bei verschiedenen Temperaturen.

ein Feld: $-b$ (zwischen $-a$ und Null) eingestellt und beim Ausschalten dieses Feldes und beim Einschalten des Feldes: $+b$ Induktion $\mathfrak{J}$ und Widerstandsänderung ΔR gemessen; dann wurde auf das Feld: $+a$ hinaufgegangen und zu: $+b$ zurück und wieder beim Ausschalten dieses Feldes und Einschalten des Feldes: $-b$ Induktion und Widerstandsänderung

gemessen; b wurde variiert. Außerdem wurden nach der Endmagnetisierung häufig auch vom Feld 0 ausgehend die Felder $\pm b$ eingeschaltet, um die Punkte der Neukurve zu erhalten.

Der Wert des Feldes, das für $\mathfrak{J}$ und ΔR maßgebend war, ergab sich aus Windungszahl pro cm der Magnetisierungsspule und gemessener Stromstärke unter Berücksichtigung der Entmagnetisierung des Stabes.

Zur Heizung des Feldes und der Probe diente das Neusilberrohr im Innern der Magnetisierungsspule (vgl. die früher gegebene Beschreibung). Die Temperatur wurde aus dem Widerstand des Stabes abgeleitet, nachdem die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes jeder Probe gesondert, bis etwa 200° im Ölbad, über 200° im elektrisch geheizten Luftbad durch Vergleich mit geeichten Quecksilberthermometern bzw. Thermoelementen bestimmt worden war. Die Konstanz der Temperatur in dem Neusilberrohr der Magnetisierungsspule während der ΔR-Messung ließ nichts zu wünschen übrig.

b) Ni-Mn-*Legierung mit* 10,4 *Atom-*% Mn.

Magnetische Eigenschaften der Legierung. Als Curie-Punkt der gut gealterten Legierung ergab sich aus ferromagnetischer Messung die Temperatur 230°, ein Resultat, das mit den Angaben von Kaya und Kussmann[1]) übereinstimmt[2]). Messungen der Suszeptibilität oberhalb des Curie-Punktes bis zu 700° ergaben für diesen Bereich die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes (lineare Abhängigkeit des reziproken Wertes der Suszeptibilität von der Temperatur) und führten durch Extrapolation zu dem (also paramagnetisch bestimmten) Curie-Punkt 305°. Die Abhängigkeit der Magnetisierungsintensität von der Temperatur im Bereich bis rund 200° zeigt Fig. 1, in der als Abszisse das Feld $\mathfrak{H}$ und als Ordinate die Magnetisierungsintensität $\mathfrak{J}$ aufgetragen ist. Die Hysteresis ist sehr gering, von ihr kann hier abgesehen werden. Die Intensitätswerte selbst erreichen mit etwa 500 Gauß die Werte, die nach den Messungen von Sadron[3]) bzw.

---

[1]) S. Kaya u. A. Kussmann, ZS. f. Phys. **72**, 293, 1931. — [2]) Inhomogenitäten, wie sie Englert beobachtete (l. c.) zeigte unser Material nicht. — [3]) Ch. Sadron, Ann. de. phys. **17**, 371, 1932. Die von Sadron dort mitgeteilten, für 17° C geltenden Sättigungswerte $\sigma = \mathfrak{J}_\infty/s$ der von ihm untersuchten Legierungen sind in der Fig. 2 verwertet, in der als Ordinate $\mathfrak{J}_\infty$ und als Abszisse der Atomprozentgehalt an Mn eingetragen ist (s ist die Dichte). Aus ihr ergibt sich für die 10,4%ige Legierung der Wert $\mathfrak{J}_\infty = 510$ gegenüber unserem Wert $\mathfrak{J} = 480$, der aber für ein Feld gilt (450 Ø), in dem die Sättigung durchaus noch nicht erreicht ist. Der weiter unten beschriebenen 14,8%igen Legierung entspricht $\mathfrak{J}_\infty = 380$, während unsere Messungen, vgl. Fig. 5, schon bei 700 Ø, einem Feld in dem freilich *diese* Legierung offenbar fast gesättigt ist, $\mathfrak{J} = 380$

von Kaya und Kussmann unter den gleichen Bedingungen erwartet werden können. Die Länge des Stabes war 108 mm, der Durchmesser 3,8 mm.

Änderung des Widerstandes. Die Widerstandszunahme ΔR mit wachsendem Feld $\mathfrak{H}$ bezogen auf den Widerstand R_0 bei 0^0 C zeigt Fig. 3. Zweckmäßig stellt man die Abhängigkeit des $\Delta R/R_0$ von $\mathfrak{J}$ dar, und zwar als Funktion von $\mathfrak{J}^2$, und erhält dann Fig. 4. Sie zeigt den von Gerlach geforderten Charakter. Bei höheren Feldern nimmt die Widerstandsänderung ein wenig ab und diese Abnahme wird um so deutlicher bemerkbar, je höher die Temperatur. Die Art der Abhängigkeit stimmt mit den Ausführungen von Englert (l. c. 1932) überein.

Weiter wurde die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur untersucht. Die Messungen mittels der Stromspannungsmethode ergaben die von Gerlach angegebene Gesetzmäßigkeit, der zufolge in der Nähe des Curie-Punktes eine erhebliche Änderung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zu erwarten ist.

c) Ni-Mn-*Legierung mit* 14,8 *Atom-*% Mn.

Magnetische Eigenschaften der Legierung. Als Curie-Punkt der ebenfalls gut gealterten Probe wurde die Temperatur 133^0 gefunden, in befriedigender Übereinstimmung mit den Angaben von Kaya und Kussmann. Der Verlauf der Magnetisierungskurven ohne die sehr geringe Hysteresis ergibt sich aus Fig. 5, in der die Mittelwerte von $\mathfrak{J}$, die zum gleichen $\mathfrak{H}$ gehören, also die Mittellinien der Hysteresisschleifen eingezeichnet sind. Der Stab war 91 mm lang und hatte einen Durchmesser von 5,2 mm.

Widerstandsänderung. Die Abhängigkeit des Widerstandes vom Feld entspricht den theoretischen Forderungen. Sie zeigt die Überlagerung der Widerstandszunahme infolge der Drehprozesse über die Widerstandsabnahme infolge der Änderung der wahren Magnetisierung, die bei Annähern an den Curie-Punkt stärker hervortritt (negative Werte von $\Delta R/R_0$ bei 126^0 in höheren Feldern), vgl. Fig. 6.

---

ergaben; die Differenz in den Sättigungswerten — unsere Beobachtungen lassen wohl auf $\mathfrak{J}_\infty = 390$ schließen — kann durch die Wärmebehandlung veranlaßt sein. Bei unserer Legierung mit 19,2 Atomprozenten (s. unten) ergab sich im Feld von 780 Ø die Intensität $\mathfrak{J} = 195$; auch diese Legierung ist (vgl. Fig. 9) in diesem Feld noch ziemlich weit von der Sättigung entfernt, so daß unsere Beobachtungen wohl auch mit dem Wert von Sadron $\mathfrak{J}_\infty = 230$ im Einklang stehen; kleine Differenzen können natürlich auch in diesem Fall von der verschiedenen Alterung herrühren (vgl. hierzu die Mitteilungen von Kaya und Kussmann, deren Resultate in Fig. 2 mit eingezeichnet worden sind).

Deutlich macht sich auch bei dieser Legierung der Curie-Punkt in der Widerstandstemperaturkurve bemerkbar: Unterhalb des Curie-Punktes Abweichung der Widerstandswerte von den Werten, die eine geradlinige Extrapolation aus den Widerstandswerten oberhalb des Curie-Punktes ergibt. Vgl. Fig. 7.

d) Ni-Mn-*Legierung mit* 19,2 *Atom-*% Mn.

Magnetische Eigenschaften der Legierung. Der Curie-Punkt dieser Legierung liegt bei 68°. Das haben sowohl die Beobachtungen im ferromagnetischen Gebiet, wie die im paramagnetischen ergeben. Die lineare Beziehung zwischen der reziproken Suszeptibilität $\varkappa$ und der Temperatur T (Curiesches Gesetz) im Gebiet oberhalb 70° bis etwa 450° zeigt die Fig. 8, in der die Beobachtungen eingetragen sind, T als Abszisse, $1/\varkappa$ als Ordinate. In Fig. 9 sind einige der beobachteten $\mathfrak{J}$-$\mathfrak{H}$-Kurven im Intervall von 14 bis 106° wiedergegeben. Die Länge des Stabes betrug 101 mm, der Durchmesser 5,2 mm.

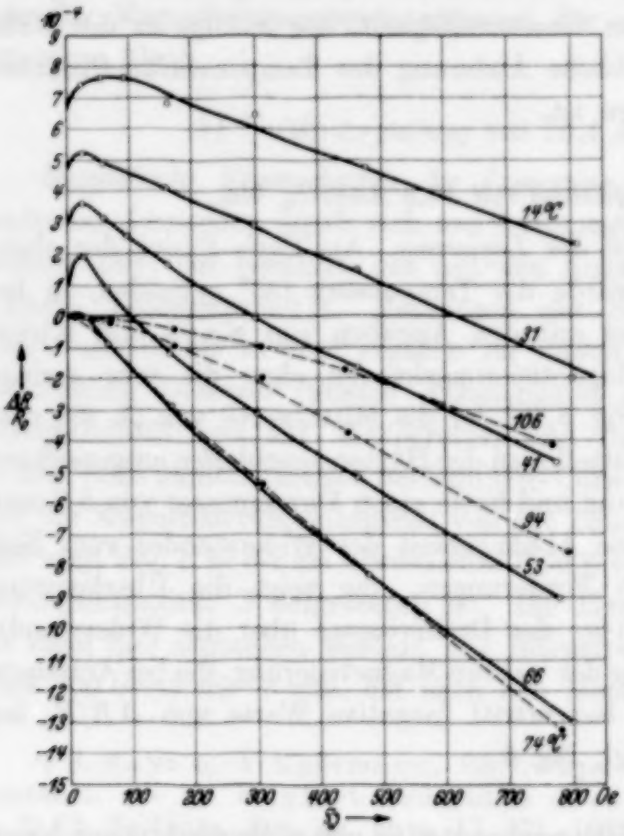


Fig. 10. Abhängigkeit der Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ der 19,2%igen Legierung vom Feld $\mathfrak{H}$.

Diese von uns besonders eingehend untersuchte Legierung zeigt nach der Alterung bei 450° im ferromagnetischen Gebiet eine starke Intensität der Magnetisierung. Sie entspricht den von Sadron mitgeteilten Beobachtungen (s. Anm. 3, S. 750). Sie unterscheidet sich aber trotz der wohl annähernd gleichen Wärmebehandlung von der Intensität der Legierung, die Kaya und Kussmann beschrieben haben; auch der Curie-Punkt ist ein anderer und liegt nahe bei dem der abgeschreckten Legierung Kayas und Kussmanns. Wir möchten auf diese Unterschiede nicht allzuviel Gewicht legen und auf sie nicht näher eingehen, weil die Verschiedenheit

der Art der Alterung von großem Einfluß ist und die Differenzen wohl auf sie zurückzuführen sind. Es kann bei diesen von der Vorgeschichte abhängigen Proben sich nur um die prinzipielle Frage handeln, wie ändert sich $\Delta R/R_0$, wenn $\mathfrak{J}$ durch Wärmebehandlung verändert wird.

Widerstandsänderung. Daß $\Delta R/R_0$ mit der Alterung stark anwächst, konnte leicht gezeigt werden. Bemerkenswerter Weise wachsen aber die Werte von $\Delta R/R_0$ (bei kleinen Feldern positiv, bei größeren Feldern negativ) ungefähr nur im direkten Verhältnis der Intensität der Magnetisierung.

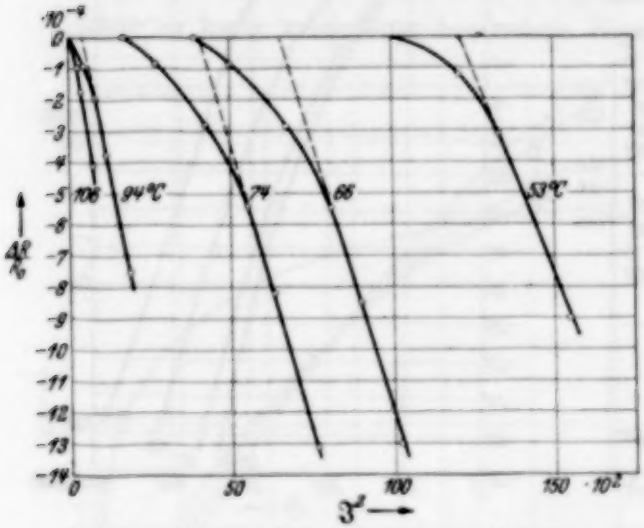


Fig. 11. Abhängigkeit der Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ der 19,2%igen Legierung von $\mathfrak{J}^2$.

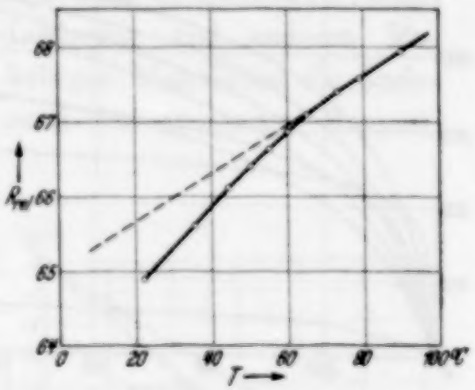


Fig. 12. Abhängigkeit des Widerstandes der 19,2%igen Legierung von der Temperatur.

Daraus folgt, daß die Alterung die Drehprozesse und die Umklappprozesse nicht in gleichem Maße beeinflußt. Das steht im Einklang mit der Erfahrung, daß durch die Alterung die Hysteresis und der Verlauf der Intensitätskurven stark geändert werden.

In Fig. 10 und 11 ist ein Teil der Ergebnisse unserer Messungen am gealterten Material wiedergegeben. Die Abhängigkeit des $\Delta R/R_0$ vom Feld (Fig. 10) und von $\mathfrak{J}^2$ (Fig. 11) entspricht den Ergebnissen, die man an reinen Metallen gefunden hat. Auch diese Legierung zeigt ferner den Einfluß des Curie-Punktes auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes (Fig. 12).

e) Ni-Mn-*Legierung mit* 25 *Atom-*% Mn.

Auch diese Legierung mit einem Curie-Punkt bei etwa 450° zeigt ein sehr starkes Anwachsen der Magnetisierungsintensität mit dem Altern. Dementsprechend wächst auch $\Delta R/R_0$ ganz erheblich. Bei dem abgeschreckten Material ließ sich eine Änderung des Widerstandes durch das magnetische Feld überhaupt nicht sicher feststellen, während bei der ge-

alterten Probe hohe negative Werte von $\Delta R/R_0$ gefunden wurden, die ebensowenig in dem untersuchten Gebiet, bis 800 Ø, sich bestimmten Endwerten (Sättigungswerten) näherten, wie es die $\mathfrak{J}$-Werte taten. Die Fig. 13, 14 zeigen den Charakter der Resultate, die an dieser Legierung gewonnen wurden. Wie bereits früher mitgeteilt, ist die Abhängigkeit der $\mathfrak{J}$-Werte von der Temperatur bei den kleinen Feldstärken, die bei unseren

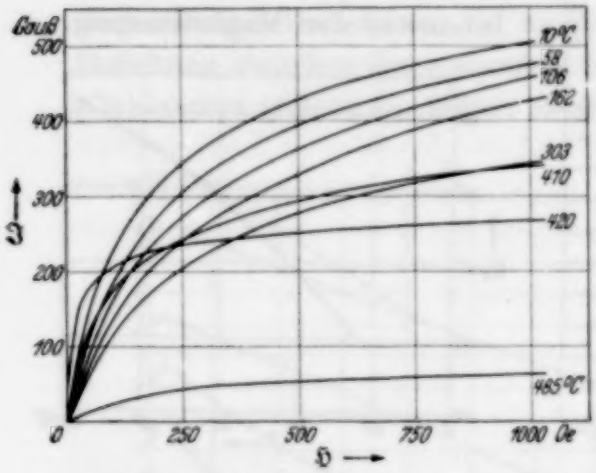


Fig. 13. Magnetisierungskurven der 25 %igen Legierung bei verschiedenen Temperaturen.

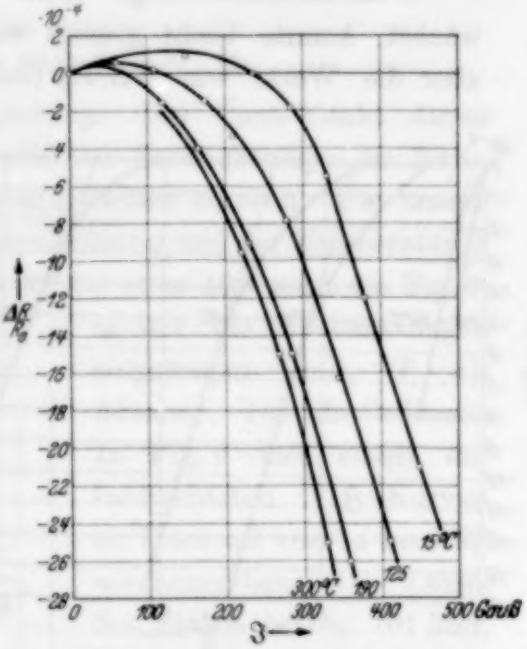


Fig. 14. Abhängigkeit der Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ der 25 %igen Legierung von $\mathfrak{J}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Messungen benutzt wurden, recht kompliziert (vgl. dortige Fig. 7b). Fig. 13 dient zur besseren Übersicht. Sie gibt die $\mathfrak{J}$-$\mathfrak{H}$-Kurven für die Temperaturen bis 485°, wobei, um die Figur nicht zu komplizieren, wieder an Stelle der vollständigen Hysteresisschleifen die Mittellinien der Hysteresiskurven eingetragen sind. Die Kurven zeigen, daß in Feldern von 1000 Ø an Sättigung, der Magnetisierung bei Temperaturen unter 300° noch nicht zu denken ist. Die Abhängigkeit des $\Delta R/R_0$ von $\mathfrak{J}$ bei verschiedenen Temperaturen im Intervall von Zimmertemperatur bis 300° zeigt Fig. 14. Aus ihr sehen wir, daß mit wachsender Temperatur die $\Delta R/R_0$-Werte für das gleiche $\mathfrak{J}$ erheblich ansteigen, wie es auch bei den anderen untersuchten Stoffen der Fall ist. Länge des Stabes: 172 mm, Durchmesser: 5,5 mm.

Auffallend ist freilich im Gegensatz zu den Erfahrungen mit den vorher besprochenen Legierungen und den reinen Metallen, daß schon bei niedrigen Werten von $\mathfrak{J}$ und bei tiefen Temperaturen, d. h. weit unterhalb des Curie-Punktes, $\Delta R/R_0$ negative Werte annimmt. Potter hat ähnliche Ver-

hältnisse bei der Heuslerschen Legierung gefunden, ist aber auf die Veranlassung zu dieser Abweichung vom normalen Verhalten nicht eingegangen. Wenn man — wie es den Anschein hat — die Widerstandsabnahme mit der Zunahme der spontanen Magnetisierung in Zusammenhang bringen muß, scheint aus dem Befund hervorzugehen, daß schon bei Zimmertemperatur, also weit unter der Curie-Temperatur, die 25%ige Mn-Ni-Legierung durch mäßige Felder eine Änderung der spontanen Magnetisierung erfährt. Es kann das durch eine besondere Eigenschaft des Mn-Atoms bedingt sein. Aber es kann auch eine besondere Eigenschaft des Mn-Atoms in der Anordnung dieser Legierung und z. B. auch in der Heuslerschen Legierung und anderen Mn-haltigen Materialien die Änderung der spontanen Magneti-

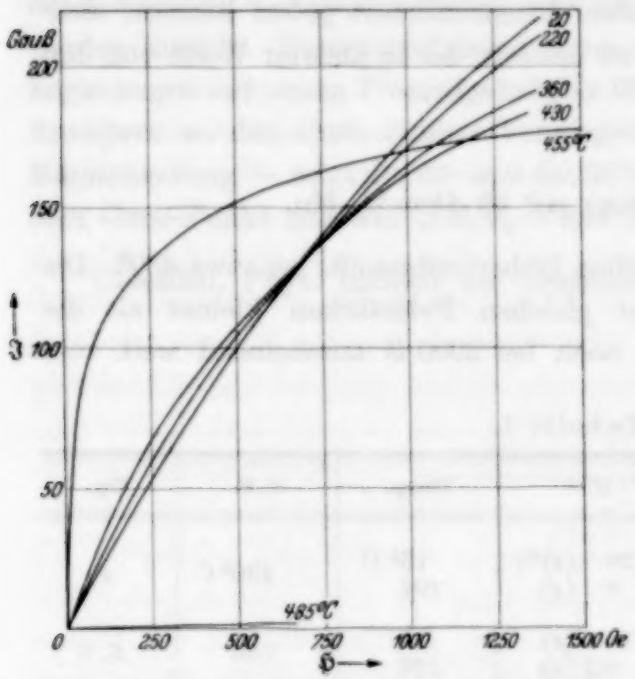


Fig. 15. Magnetisierungskurven der 30%igen Legierung bei verschiedenen Temperaturen.

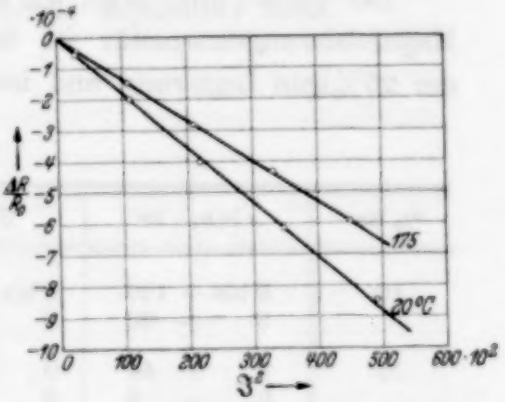


Fig. 16. Abhängigkeit der Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ der 30%igen Legierung von $\mathfrak{J}^2$.

sierung der ganzen Probe vortäuschen. Es liegt nahe, die vielleicht scheinbare Änderung der spontanen Magnetisierung mit den Vorgängen in Verbindung zu bringen, die eine Alterung auslöst. Die Alterung führt zu einer besseren Ordnung der Mn- und Ni-Atome und bewirkt dadurch eine Vergrößerung des Leitvermögens sowie eine starke Vermehrung der Magnetisierungsintensität. Eine solche Änderung der Ordnung bzw. Richtung könnte vielleicht auch das Magnetfeld hervorrufen, und zwar reversibel, und ihr könnte dann die scheinbare Veränderung der spontanen Magnetisierung entsprechen. Sie würde zur Erklärung der hohen μ-Werte dieser Ni-Mn-Legierungen bei verhältnismäßig hohen Feldern, bzw. das weitere

Ansteigen der Magnetisierung mit dem Feld auch noch in hohen Feldern herangezogen werden können. Die Entscheidung können nur weitere Untersuchungen bringen.

Einer weiteren bei dieser Legierung beobachteten Erscheinung, die vom normalen Verhalten abweicht, sei hier Erwähnung getan, wenn auch im einzelnen demnächst darüber berichtet wird, nämlich einer Art Hysteresis in der Abhängigkeit des $\Delta R/R_0$ von $\mathfrak{J}$ bei niedrigen $\mathfrak{J}$-Werten[1]). Sie lehrt u. E. folgendes: Die Intensität der Magnetisierung ist durch erfolgte Umklappungen, Drehprozesse und Ordnungsvorgänge bestimmt, die zusammen in verschiedener Weise den gleichen Intensitätswert geben können, ohne zum gleichen Widerstand führen zu müssen, der in anderer Weise von den Prozessen abhängen wird.

f) Ni-Mn-*Legierung mit* 30 *Atom-*% Mn.

Der Curie-Punkt liegt, wie schon früher mitgeteilt, bei etwa 480°. Die Magnetisierungsintensität ist bei gleichen Feldstärken kleiner als die der 25%igen Legierung und ist noch bei 2000 Ø anscheinend weit vom

Tabelle 1.

% Mn	$\Delta R/R_0 \cdot 10^4$	$\mathfrak{J}^2 \cdot 10^{-4}$	Temp.	C. P.	Fig.
10	0 bis + 140	0 bis 23 (*s*)*)	15° C	230° C	*4*
	0 + 30	0 8 (*s*)	192		
15	0 + 40	0 15 (*s*)	15	133	*5, 6*
	0 — 3	0 0,2 (*s*)	126		
20	0 + 2	0 4 (*s*)	14	68	*9—11*
	(über + 8)				
	0 — 13	0 1 (*s*)	66		
25	0 — 21	0 20	15	450	*14*
	0 — 25	0 11	300		
30	0 — 8	0 5	20	480	*16*
	0 — 6	0 4,5	175		

*) (*s*) bedeutet, daß $\mathfrak{J}$ annähernd Sättigungsintensität ist.

Sättigungswert entfernt. Auch hier seien zur Ergänzung der Fig. 7a der genannten Arbeit die Magnetisierungskurven für die Temperaturen bis 400° wiedergegeben (Fig. 15). Sie zeigen die Abhängigkeit des Verlaufs

[1]) Anscheinend ist bei anderen Stoffen früher ähnliches beobachtet worden.

der Kurven von der Temperatur deutlich. Der $\Delta R/R_0$-Wert ist klein und negativ und proportional $\mathfrak{J}^2$ (Fig. 16). Er nimmt bemerkenswerter Weise mit steigender Temperatur ab. Länge des Stabes: 104 mm, Durchmesser: 5,4 mm.

g) Zusammenfassung.

Um einen gewissen Überblick über das Verhalten der Mn-Ni-Legierungen in bezug auf die Änderung des Widerstandes durch ein magnetisches Feld zu geben, wurde die Tabelle 1 (mit abgerundeten Zahlen) aufgestellt, zu deren besserem Verständnis freilich doch die obigen Figuren hinzugenommen werden müssen. Zusammenfassend kann man sagen: Während sich die Legierungen mit einem Prozentgehalt bis 20% Mn normal verhalten — bei Annähern an den Curie-Punkt: Vorwiegen des Einflusses der spontanen Magnetisierung — zeigt die 25- und die 30%ige Legierung schon weit unter dem Curie-Punkt negative $\Delta R/R_0$-Werte bei mäßigen Intensitäten.

Clausthal, Phys. Institut der Bergakademie, September 1935.

Fremdionisierung und Durchschlagssenkung bei Gasen.

Von **W. Rogowski** und **A. Wallraff** in Aachen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Oktober 1935.)

Es wird durch Versuche nachgewiesen, daß die Durchschlagssenkung durch Fremdionisierung anfänglich dem Wurzelgesetz von Rogowski und Fucks folgt. Für sehr hohe Fremdionisierungen wächst die Durchschlagssenkung langsamer an und nimmt schließlich mit der vierten Wurzel aus der Fremdstromdichte zu.

Geschichtliche Übersicht. Die Wirkung der Bestrahlung auf die Durchschlagsspannung ist vielfach so gedeutet worden, daß die Bestrahlung die Verzögerung aufhebt, die Durchschlagsspannung sonst aber unbeeinflußt läßt[1]). Im Gegensatz hierzu hat die neuere theoretische Behandlung von Entladungsfragen überzeugend nachgewiesen, daß mit der Bestrahlung nicht nur die Verzögerung aufgehoben wird, sondern auch immer eine Senkung der Durchschlagsspannung erfolgt und so eine gelegentlich als Vermutung ausgesprochene Ansicht[2]) sichergestellt. Prüft man unter diesem Gesichtspunkt das im Schrifttum vorliegende Material, so fällt eine Reihe bisheriger Widersprüche weg, indem dort, wo eine Absenkung der Durchschlagsspannung behauptet wird, man es mit hinreichender Einwirkung zu tun hatte, während dort, wo die Durchschlagssenkung abgestritten wird, sich diese Absenkung bei der Genauigkeit, mit der solche Versuche durchzuführen sind, der sicheren Beobachtung entzog[3]). Die theoretische Behandlung dieser Absenkung ist erst möglich geworden, nachdem die Townsendsche Theorie durch die Einbeziehung von Raumladungen vervollständigt worden war. Ohne diese Vervollständigung kann die Theorie wohl die Aufhebung der Verzögerung, nicht aber die Durchschlagssenkung begründen. So findet sich, soweit wir sehen, erstmalig

[1]) Vgl. z. B. C. Müller, Ann. d. Phys. (4) **28**, 610, 1909; F. Hayashi, ebenda **45**, 440, 1914; E. Warburg, Handb. d. Phys. XIV, S. 362. — [2]) Vgl. z. B. R. Seeliger, Handb. d. Exper.-Phys. **13** [3], S. 28; W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchsfeldstärke von Gasen, Berlin 1923, S. 122. — [3]) Die erste quantitative Beobachtung der Spannungsabsenkung durch Herweg (Ann. d. Phys. **24**, 326, 1907) ergab für Kathodenstrahlen eine Herabsetzung der Funkenspannung auf ein Drittel. Dabei wurden allerdings nicht nur Elektronen, sondern durch Stoßionisation auch positive Raumladung in die Entladungsstrecke gebracht. Für Plattenfunkenstrecken von 1 cm Schlagweite fand K. Masch (Arch. f. Elektrotech. **24**, 561, 1930) bei Bestrahlung mittels Quarzlampe eine Verminderung der Zündspannung um maximal 3%. Wesentlich höhere Werte erzielten R. van Cauwenberghe u. G. Marchal (Rev. Gen. de l'Elect. **27**, 331, 1930); mittels Quecksilberdampflampe erhielten sie 9,62%, mittels 10 mg (!) Radiumpräparat 11,8% Spannungsabsenkung.

in der Arbeit des einen von uns[1]) der Weg zur Behandlung unserer Frage angegeben. Im Anschluß daran sind drei Berechnungen erfolgt, von v. Engel und Steenbeck[2]), von Fucks[3]) und von Rogowski und Fucks[4]). Wenn auch in qualitativer Hinsicht die Ergebnisse der Rechnung übereinstimmen, so zeigen sie quantitativ doch merkliche Abweichungen. So findet Fucks im Nahdurchschlagsgebiet eine Absenkung mit der Wurzel aus der Fremdstromdichte i_f, im Weitdurchschlagsgebiet, allerdings hier unter stark einschränkenden Annahmen, einen linearen Zusammenhang. Engel und Steenbeck geben eine Absenkung proportional $i_f^{2/3}$ an, während aus der Rechnung von Rogowski und Fucks eine Absenkung proportional $i_f^{1/2}$ hervorgeht. Bei dieser Unstimmigkeit ist vielleicht die folgende Mitteilung von Interesse, die eine Entscheidung zwischen den angegebenen Beziehungen durch den Versuch herbeiführt. Wir nehmen das Ergebnis vorweg: Es läßt sich genügend überzeugend das Wurzelgesetz von Rogowski und Fucks als richtig nachweisen.

Durchführung der Versuche. Die Untersuchungen wurden an einer Kugelfunkenstrecke, die mit Gleichspannung aus einer Gleichrichteranlage beschickt war, durchgeführt (siehe Fig. 1). Der Spannungsbereich lag zwischen 5 und 100 kV, umfaßt also ein ziemlich ausgedehntes Gebiet.

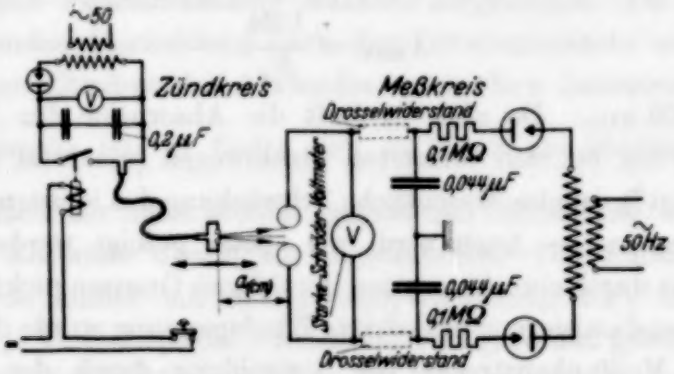


Fig. 1. Schaltung.

Als Elektroden dienten bei den höheren Spannungen Kupferkugeln von 15 cm Durchmesser, bei den niederen Messingkugeln von 5 cm Durchmesser; beide waren mit feinem Schmirgelleinen geputzt. Die Ionisationsquelle wurde gebildet von einem Hilfsfunken, der aus einer Kapazität von 0,2 μF, aufgeladen auf 5 kV, gespeist wurde (siehe Fig. 1). Für diesen Hilfsfunken (Ionisationsquelle) wurden Aluminiumelektroden benutzt, da das

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **26**, 648, 1932. — [2]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektr. Gasentladung, S. 53. Berlin, Jul. Springer, 1934. — [3]) W. Fucks, ZS. f. Phys. **92**, 467, 1934. — [4]) W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrot. **29**, 326, 1935.

Funkenspektrum des Aluminiums ungemein reich an intensivem Ultraviolett ist und nach Lenard[1]) der Aluminiumfunke eine sehr starke lichtelektrische Lichtquelle darstellt. Induktive Beeinflussung des Meßkreises von der Zündentladung (Ionisationsquelle) her wurde durch geeignete Anordnung praktisch ganz vermieden. Als Beweis dafür mag dienen, daß bei Abblendung des Hilfsfunkenlichtes mittels Papierschirms keine Absenkung der Durchbruchsspannung der Meßfunkenstrecke zu erhalten war; auch hätte eine induktive Beeinflussung je nach der Höhe der untersuchten Durchbruchsspannung durch wechselnde Einwirkung in Erscheinung treten müssen. Die absolute Intensität der Bestrahlung wurde nicht bestimmt. Die Stärke der Ionisierung wurde geändert durch Änderung des Abstandes der Ionisierungsquelle von der zu untersuchenden Funkenstrecke. Es wurde dabei quadratische Abhängigkeit der Intensität (i_f) vom Abstand angenommen. Die Absorption der lichtelektrisch wirksamen Strahlen durch die Luft kann unseres Erachtens die Beobachtungen nicht wesentlich stören. Nimmt man für Kupfer die Austrittsarbeit E_s zu 4 Volt an, so folgt aus der Gleichung

$$h \cdot \nu = E_s,$$

die dazu erforderliche Wellenlänge nach der bekannten Beziehung

$$\lambda_{\max} = \frac{1234}{E_s}$$

zu $\lambda_{\max} = 308\ \mathrm{m}\mu$. Da aber in Luft die Absorption für Wellenlängen oberhalb 200 mμ bei den benutzten Strahlwegen (maximal 4,50 m) nicht nachweisbar ist[2]), ist eine wesentliche Schwächung des ionisierenden Lichtes nicht zu erwarten. — Auch wird, wie später gezeigt werden soll, unser Hauptergebnis durch eine Absorption in mäßigen Grenzen nicht geändert. — Als durch Fremdionisierung erniedrigte Zündspannung wurde die Spannung, bei der die Meßfunkenstrecke bei Bestrahlung durch den Zündfunken eben noch ansprach, in Abhängigkeit von der Ionisierungsintensität (reziprokes Quadrat des Abstandes Ionisierungsquelle—Funkenstrecke) aufgenommen.

Versuchsergebnisse. Die auf dem angegebenen Wege gewonnenen Werte der prozentualen Zündspannungserniedrigung

$$S = \frac{U_{D_0} - U_D}{U_{D_0}} \cdot 100\,\%$$

[1]) P. Lenard, Handb. d. Exper.-Phys. **23** [2], 1483ff., 1928. — [2]) Vgl. z. B. H. Kreusler, Ann. d. Phys. **6**, 412, 1901; nach dessen Angaben eine Schwächung von $1/10^4$ je Zentimeter ihm nicht hätte entgehen können.

(U_{D_0} Durchschlagsspannung für $i_f \to 0$; U_D durch Fremdionisierung erniedrigte Durchschlagsspannung) zeigt Fig. 2. Die Versuchsergebnisse

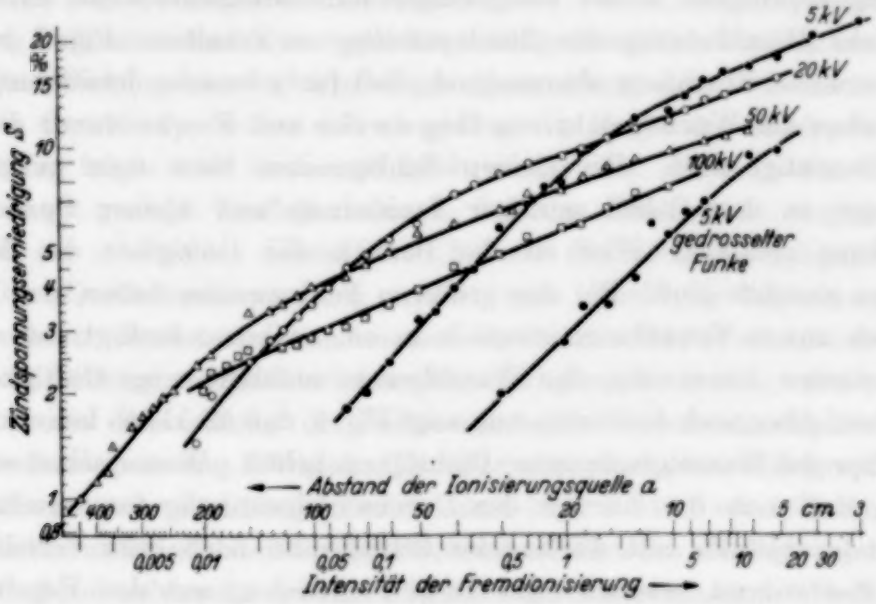


Fig. 2. Zündspannungserniedrigung und Fremdionisierung. Doppelt logarithmische Auftragung. Bei den gewählten Maßstäben entspricht der Wurzel eine Gerade unter 45°.

sind in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen. Da die Intensität der ionisierenden Bestrahlung nach dem Abstandsgesetz umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes a zwischen Ionisierungsquelle und Meßfunkenstrecke ist, so findet sich in Fig. 2 als Abszisse $\lg \frac{1}{a^2}$.

Als Einheit der nicht absolut gemessenen Ionisierung wurde die Ionisierung im Abstande $a = 20$ cm angenommen. Die Ionisierungsfunkenstrecke wurde immer mit der gleichen Spannung 5 kV beschickt. Die Einzelwerte je Versuchspunkt streuen nur wenig, so daß geschlossen werden kann, daß bei gleicher Spannung an der Ionisierungsfunkenstrecke die Bestrahlung genügend gleiche Menge von Photoelektronen ergab. Wir setzen darum $i_f = \text{const} \frac{1}{a^2}$.

Ganz besonders machen wir darauf aufmerksam, daß auf der Ordinatenachse die Logarithmen der prozentualen Zündspannungserniedrigung in doppelt so großem Maßstab aufgetragen sind als die Logarithmen der Abszissenachse. Es stellt somit eine unter 45° gegen die Achsen geneigte Gerade eine Potenz mit dem Exponenten $^1/_2$ dar; der den Rechnungsergebnissen von v. Engel und Steenbeck entsprechende Verlauf der Kurven müßte steiler sein.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, erstreckt sich die Änderung der Fremdionisierung über drei Zehnerpotenzen. Es ist also möglich, wie aus der Messung hervorgeht, selbst bei geringer Ionisierungsintensität, eine noch merkliche Herabsetzung der Zündspannung zu erhalten. Fig. 2 beweist dann unseres Erachtens überzeugend, daß für schwache Ionisierung ausgesprochen das Wurzelgesetz von Rogowski und Fucks durch die Versuche bestätigt wird. Bei kleinen Schlagweiten kann man in großem Umfange in das Gebiet geringer Ionisierung und kleiner Spannungsabsenkung gelangen. Hier ist der Bereich der Gültigkeit des Wurzelgesetzes ziemlich groß. Bei den größeren Schlagweiten haben sich offensichtlich unsere Versuche meistenteils in einem Gebiet bewegt, wo wegen allzu starker Ionisierung das Wurzelgesetz anfängt, seine Gültigkeit zu verlieren. Aber noch deutlich genug zeigt Fig. 2, daß für kleine Ionisierungen auch hier das Wurzelgesetz seine Richtigkeit behält. Weiter sehen wir aus Fig. 2, daß sich die Kurven der Durchschlagssenkung für verschiedene Elektrodenabstände mit wachsender Schlagweite nach links verschieben. Auch dies stimmt, wie wir ohne Beweis mitteilen, mit den Ergebnissen der Theorie überein.

Bei sehr starker Ionisierung steigt die Absenkung langsamer an, als es dem Wurzelgesetz entspricht, und wird schließlich, wie unsere Versuche zeigen, der vierten Wurzel aus der Fremdstromdichte proportional. Ganz besonders weisen wir auf die namentlich bei kleineren Schlagweiten erzielbaren Absenkungen der Zündspannung um den großen Betrag von 15 bis 20% hin, die durch Verwendung intensiverer Ionisationsquellen (Verwendung von Hochdruck bei der Ionisationsfunkenstrecke) noch wesentlich gesteigert werden können. Diese Tatsache hat nicht nur theoretisches, sondern auch praktisches Interesse. Eine unmittelbar bis zur Durchschlagsgrenze vorgespannte Funkenstrecke bildet keine genügende Sicherheit gegen unwillkürliches Ansprechen. Wir sehen aber aus unseren Versuchen, daß wir 5 bis 10% unter der Durchschlagsgrenze bleiben, somit ein erhebliches Maß von Sicherheit gegen unwillkürlichen Überschlag erzielen und doch durch hinreichend intensive Bestrahlung mit Sicherheit prompt die Zündung hervorrufen können. Die zeitliche Verzögerung zwischen Bestrahlen und Zünden ist dabei nach unseren kathodenoszillographischen Messungen bei passend gewählten Verhältnissen kleiner als 10^{-7} sec. Diese Tatsache wird man in vielen Fällen zu Schaltzwecken praktisch verwerten können.

Bei gedrosseltem Funken, der dadurch hergestellt wurde, daß beiderseitig je ein Hochohmwiderstand vor die zu untersuchende Funkenstrecke geschaltet wurde (siehe Fig. 1), ist die Spannungsverminderung bei gleicher

Intensität der Fremdionisierung kleiner, die Kurve der Zündspannungserniedrigung folgt aber wieder praktisch dem Wurzelgesetz, nur daß die Kurve in Fig. 2 nach rechts verschoben ist. Die in die graphische Darstellung aufgenommene Kurve gilt für einen gedrosselten Funken von 5 kV.

Die Wirkung einer gleichzeitigen Bestrahlung der Meßfunkenstrecke mit der Quarzlampe erwies sich als gering; die Kurve der Zündspannungsabsenkung folgte auch dann anfänglich wieder dem Wurzelgesetz. Erklärt wird dieser geringe Einfluß dadurch, daß das Funkenlicht ungleich viel reicher an intensivem Ultraviolett ist als die Quecksilberdampflampe.

Die Durchbruchsspannung einer mit Wechselhochspannung beanspruchten Funkenstrecke konnte durch die Zündfunkenbestrahlung nicht in beliebig reproduzierbarer Weise abgesenkt werden; dazu müßte nämlich die Bestrahlung im Zeitmoment der Spannungsamplitude der Wechselhochspannung erfolgen. Da aber nach kathodenoszillographischen Aufnahmen unser Zündfunke bereits nach $10^{-5} \ldots 10^{-4}$ sec erloschen war, war die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen des beliebig eingeleiteten Zündfunkendurchbruchs mit dem Spannungshöchstwert an der Meßfunkenstrecke zu gering.

Wir erwähnten schon, daß wir den Einfluß der Absorption des ionisierenden Lichtes in der Luft auf unsere Versuchsergebnisse vernachlässigt haben. Bei merklicher Absorption würde die tatsächliche Ionisierungsintensität kleiner sein als die in Fig. 2 eingezeichnete. Der gemessene Wert der Zündspannungserniedrigung S hätte also zu kleineren Ionisierungswerten aufgetragen werden müssen, als in Fig. 2 geschehen ist. Hierdurch würde sich die Kurve der Durchschlagssenkung zur Abszissenachse neigen. Wenn die Absorption eine entscheidende Rolle gespielt haben sollte, so würde von allen drei bekannt gewordenen Gesetzmäßigkeiten immer noch das Wurzelgesetz von Rogowski und Fucks am besten den Tatsachen entsprechen. Gerade dieser Umstand veranlaßt uns, die beschriebenen Messungen bereits jetzt zu veröffentlichen[1]).

Unsere Ergebnisse beweisen, daß streng genommen die Angabe von Durchschlagsspannungen nur Wert hat bei gleichzeitiger Angabe der Fremdionisierung. Die statische Durchschlagsspannung wäre zweckmäßig auf verschwindende Fremdionisierung zu beziehen.

[1]) Inzwischen ist uns eine Arbeit von H. J. White (Phys. Rev. **48**, 113, 1935) bekanntgeworden, die sich ebenfalls mit der Veränderung der Durchschlagsspannung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsintensität befaßt. Die dort ohne Kenntnis des Wurzelgesetzes gewonnenen Ergebnisse ordnen sich, entsprechend umgerechnet, den von uns gegebenen Kurven der Spannungsabsenkung gut ein.

Unsere Ergebnisse werfen auch Licht auf die Unstimmigkeit, die sich bei den Angaben der Durchbruchsspannung bei Stoß im Schrifttum vorfindet. Viehmann[1]) stellt Abweichungen zwischen statischer und Stoßdurchbruchsspannung bereits bei 10^{-3} sec fest. Andere Verfasser[2]) wollen die statische Durchbruchsspannung noch bei Stößen von 10^{-6}, ein Verfasser[3]) sogar bei 10^{-9} sec gefunden haben. Wir wollen keineswegs in Abrede stellen, daß diese Unstimmigkeiten teilweise durch fehlerhafte Messung begründet sein können. Immerhin lehren unsere Versuche, daß auch die Durchschlagsspannung bei Stoß nur dann festliegen kann, wenn gleichzeitig die Größe der Bestrahlung angegeben wird. Auch die Durchschlagsspannung bei Stoß muß mit der Höhe der Bestrahlung abnehmen. Mindestens ein Teil der vorhandenen Unstimmigkeiten wird sich daher durch verschieden starke Bestrahlung bei Vornahme der Versuche erklären lassen.

Eine andere Folge unserer Ergebnisse scheint uns ebenfalls bemerkenswert: Bei Ableitung des Wurzelgesetzes wird der Ansatz gemacht, daß sich die Geschwindigkeit von Ionen und Elektronen proportional mit der Wurzel der Feldstärke ändert. In der Gültigkeit des Wurzelgesetzes bei der Durchschlagssenkung liegt somit indirekt eine Bestätigung dieses Ansatzes.

Noch auf eine letzte Folgerung sei hingewiesen. Bekanntlich können an der Kathode Nachlieferungselektronen nicht nur durch Aufprall positiver Ionen, sondern auch durch lichtelektrische Wirkung ausgelöst werden. Unsere Beobachtungen beweisen, daß eine Ionisierungsfunkenstrecke noch auf die weite Entfernung von 4,50 m hin Einfluß auf die Höhe der Durchschlagsspannung einer anderen Funkenstrecke hat. Unter diesen Umständen ist nicht von der Hand zu weisen, daß der Eigenphotoeffekt einer zündenden Funkenstrecke, bei dem sich Lichtquelle und Elektroden in unmittelbarer Nähe befinden, merklichen Einfluß auf die Entladungsvorgänge hat. Ganz besonders wird dieser Einfluß beim Stoßdurchschlag mit Überspannungen und beim hohen Druck eine Rolle spielen müssen. Auch vermag der Eigenphotoeffekt in kurzen Zeiten von rund 10^{-8} sec die für den Übergang in die selbständige Entladung erforderlichen Nachlieferungselektronen auszulösen[4]).

---

[1]) H. Viehmann, Arch. f. Elektrot. **25**, 235, 1931. — [2]) Zusammenstellung bei W. Rogowski, ebenda **16**, 496, 1926. — [3]) O. Burawoy, ebenda **16**, 186, 1926. — [4]) Bei der Ableitung des Wurzelgesetzes wird die Ionisierungskurve durch ihre Tangente ersetzt. Der Gültigkeitsbereich dieser Näherung ist bei hohen Feldstärken (kleine Schlagweiten) größer als bei kleinen (große Schlagweiten). Dadurch erklärt sich die beobachtete Abhängigkeit des Gültigkeitsbereiches des Wurzelgesetzes von der Schlagweite (vgl. S. 762).

Über die Natur der *U*-Zentren in Alkalihalogenidkristallen.

Von **P. Tartakowsky** und **W. Poddubny** in Tomsk.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1935.)

Es wurden Versuche ausgeführt, die zur Aufklärung der Natur der *U*-Zentren dienten. Ein direkter Übergang der Elektronen aus dem Grundniveau in das *U*-Niveau unter Ultrarotabsorption ist festgestellt. Der Übergang der *U*-Elektronen in den *F*-Zustand kann in zwei verschiedenen Weisen stattfinden, wobei auch ein lichtelektrischer Strom unter Ultraviolettbeleuchtung beobachtet werden konnte. *U*-Zentren können mit eingeführten Kupferionen rekombinieren, wobei sich eine rote Färbung des Kristalls bildet.

§ 1. Einleitung. Hilsch und Pohl[1]) haben eine neue Art Lichtabsorption in Alkalihalogenidkristallen entdeckt, indem sie eine Elektronenwolke aus einer spitzen Kathode in einen erwärmten Kristall eindringen ließen und dann durch Feldumkehrung die in dieser Weise entstandenen *F*-Zentren wieder aus dem Kristall auszogen. Der so bearbeitete Kristall zeigt bekanntlich eine neue Absorptionsbande im Ultravioletten, welche durch sogenannte *U*-Zentren bedingt ist und in die *F*-Bande (Absorption im sichtbaren Gebiet) übergehen kann, falls man den Kristall mit ultravioletttem Licht aus dem Gebiete der *U*-Bande beleuchtet (für NaCl: Maximum der *U*-Bande $\lambda = 192\ \mathrm{m}\mu$, Belichtung mit einem Al-Funken). Hilsch und Pohl haben diese Erscheinung eingehend studiert und die Meinung ausgesprochen[2]), daß *U*-Zentren Elektronen sind, die im Kristallgitter anstatt der Halogenionen (Cl^--Ionen im Falle des NaCl) sitzen, welche durch die Wirkung hoher Temperatur aus ihren normalen Lagen im Gitter dissoziiert sind, also abgewandert sind. Darum ist die hohe Temperatur bei der Bildung der *U*-Zentren wichtig. In einer weiteren Abhandlung haben dagegen Hilsch und Pohl) eine andere Ansicht hervorgehoben, nämlich, daß *U*-Zentren Alkalimetallmoleküle sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, einige Experimente durchzuführen, die zur Klärung der Frage über die Natur der *U*-Zentren zu dienen vermögen. Obwohl unsere Versuche keineswegs als experimenta crucis angesehen werden können, scheinen sie uns besser mit der ersten Deutung von Hilsch und Pohl im Einklang zu stehen.

---

[1]) R. Hilsch u. R. Pohl, Göttinger Nachr. S. 322, 1933, Nr. 46. — [2]) R. Hilsch u. R. Pohl, ebenda S. 406, 1933, Nr. 52. — [3]) R. Hilsch u. R. Pohl, ebenda **1**, 115, 1934.

§ 2. Ultrarote Absorption. Unser leitender Gedanke beruht auf den Termschemen der Elektronen in Kristallen, die der eine von uns diskutiert hat[1]). Aus dem Schema für NaCl ist es leicht zu sehen, daß das U-Niveau etwa 1 bis 1,5 Volt höher als das Grundniveau des Kristalls (Zone I) liegt. Könnte man Elektronen aus der Zone I in das U-Niveau überführen, so würde das einer Ultrarotabsorption in dem Gebiet von $\lambda \simeq 1\ \mu$ entsprechen. Ist die Annahme, daß U-Zentren Elektronen sind, die anstatt Cl^--Ionen im Kristallgitter sitzen, richtig, so ist es, um eine solche Absorption zu beobachten, nötig, einen Teil der Cl^--Ionen aus ihren Plätzen abwandern zu lassen, was bekanntlich durch Erwärmung bis etwa 550 bis 600° C hervorgerufen sein kann. Bei dieser Temperatur beginnt die Leitung des NaCl-Kristalls, die durch Cl^--Ionen bedingt ist (Knickpunkt der Kurve $\lg \sigma \sim 1/T$; bei niedrigeren Temperaturen sind Na^+-Ionen Träger des Stromes).

Diesen Überlegungen gemäß wurde das Experiment folgenderweise angestellt. Eine Steinsalzplatte wurde in einen Eisenrahmen eingeschraubt, mittels welchem zu den engen Seitenflächen der Platte Elektroden aus einem Kupfernetz angepreßt wurden. Der Rahmen wurde in einen elektrischen Ofen eingesetzt, dessen Deckplatten mit Öffnungen versehen waren, durch welche das Licht auf den Kristall geworfen werden konnte und weiter auf eine Thalofidphotozelle fiel, die zur Registrierung der durchgelassenen Lichtintensität diente. Die Temperatur wurde mittels eines Pt–Pt Rh-Thermopaares gemessen. Als Lichtquelle diente eine gewöhnliche Bogenlampe, deren Licht in den meisten Fällen durch ein Filter (Jodlösung in CS_2) geleitet wurde. Der Strom in der Photozelle wurde mittels eines Saitenelektrometers gemessen (Bronsonsche Methode). Um falsches Licht nicht auf die Zelle fallen zu lassen, dienten Asbestschirme, welche auch die Strahlung des Ofens, die bei hohen Temperaturen sehr merklich war, absorbierten. Die ganze Anordnung ist schematisch in der Fig. 1 wiedergegeben.

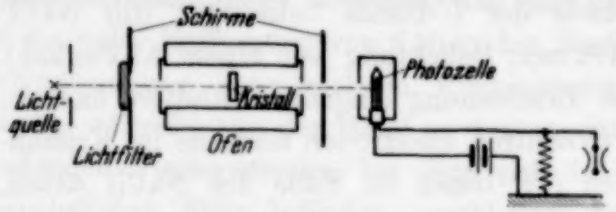


Fig. 1.

Während der Absorptionsmessungen konnte man auch einen Strom durch den Kristall schicken, dessen Stärke mittels eines Milliamperemeters gemessen wurde (also nur bei hohen Temperaturen). Die angelegte Spannung war immer gleich 110 Volt.

[1]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **90**, 504, 1934; **96** 191, 1935.

Wir benutzten drei Kristalle von den Dicken $d = 10$ mm (Nr. 1), $d = 5$ mm (Nr. 2) und $d = 7$ mm (Nr. 3). Die an die Thalofidzelle angelegte Spannung war bei der Messung mit dem Kristall Nr. 1 gleich 20 Volt, bei Nr. 2 — 7 Volt und im Falle von Nr. 3 — 15 Volt. Die Elektrometerempfindlichkeit in den Fällen 1 und 2 war gleich etwa 7 Skt./Volt und im Falle 3 etwa 20 Skt./Volt.

Bei jeder Temperatur des Ofens wurde immer der Ausschlag des Elektrometers im Dunkeln und dann bei Belichtung durch den Kristall gemessen. Die Differenz dieser Ausschläge ist, wie gewöhnlich, der durchgelassenen Lichtintensität proportional gesetzt (J), die mit derselben Differenz ohne Kristall verglichen war (J_0); der Absorptionskoeffizient α ist nach der üblichen Formel $J = J_0 e^{-\alpha d}$ berechnet.

In allen Fällen konnte man eine kleine Steigerung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur beobachten, die wahrscheinlich einer Steigerung der Lichtzerstreuung zugeschrieben werden muß; in einem Gebiete zwischen 500 und 600° C beginnt aber ein sehr starkes Anwachsen des Absorptionskoeffizienten. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß diese Erscheinung gerade in dem Temperaturgebiet Platz greift, wo die starke „Dissoziation" der Cl^--Ionen beginnt. In manchen Versuchsreihen konnte man gerade in diesem Gebiete auch ein starkes Anwachsen des durch den Kristall fließenden Stromes beobachten. Die hier beschriebenen Ergebnisse sind aus der Tabelle 1 und der Fig. 2 klar zu sehen.

Tabelle 1. Kristall Nr. 2, $d = 5$ mm.

Temperatur (° C)	α (mm^{-1})	Temperatur (° C)	α (mm^{-1})	Temperatur (° C)	α (mm^{-1})
18	~ 0	403	0,057	648	0,139
68	~ 0	458	0,057	668	0,220
113	0,019	503	0,034	703	0,277
158	0,034	533	0,081	718	0,277
213	0,034	563	0,096	723	0,430
273	0,057	598	0,139		
328	0,034	623	0,107		

Ein ähnliches Verhalten wird auch in anderen Fällen beobachtet. Wie aus Fig. 2 zu sehen ist, besteht die Kurve α als Funktion von t aus zwei fast geradlinigen Teilen, obwohl die experimentell gefundenen Punkte nicht ganz gut auf den Geraden liegen. Auch wenn man die Kurve α als Funktion von $1/T$ (T absolute Temperatur) konstruiert, erhält man fast dasselbe Verhalten. Die größten von uns gemessenen Werte von α sind für die Kristalle Nr. 1, 2, 3 bzw. 0,208, 0,430, 0,320. Für einen Kristall mit U-Bande (bei Zimmertemperatur) haben wir $\alpha = 0{,}041$ mm^{-1} erhalten.

Tabelle 2.

Temperatur in °C	518	573	618	658
Strom in mA	0,2	0,5	1,0	8,0
Leitfähigkeit σ	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$63 \cdot 10^{-6}$

In dem Gebiete, wo der Übergang von der ersten Geraden (kleine Neigung) zur zweiten stattfindet, beginnt ein starkes Anwachsen des Stromes, welcher durch den Kristall fließt. Als ein Beispiel wollen wir einige Daten für den Kristall Nr. 1 angeben (Tabelle 2). Es ist zu bemerken, daß das Anlegen der Spannung (110 Volt) keinen Einfluß auf die Größe des Absorptionskoeffizienten hat, wenn die Temperatur konstant gehalten wird. Für die Steigerung von α ist also nur die Dissoziation der Cl^--Ionen von Wichtigkeit und nicht ihre regelmäßige Bewegung.

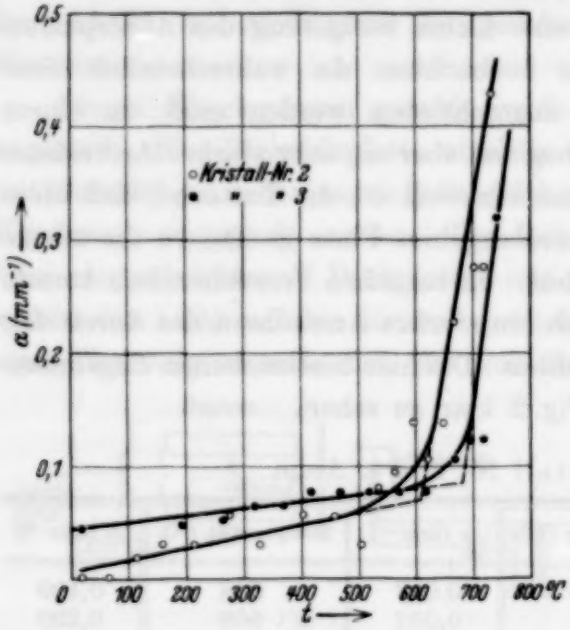


Fig. 2.

Wir müssen jetzt die Frage besprechen, welche Wellenlänge bei den hier beschriebenen Erscheinungen wirksam ist. Die Empfindlichkeit der Thalofidzellen erreicht ihr Maximum bei etwa 1 μ und fällt dann rasch ab, so daß sie bei 1,4 μ schon gleich Null ist. Dagegen beginnt die Durchlässigkeit der Lösung von Jod in CS_2 bei etwa 1,1 μ und erhält ihren Maximalwert bei etwa 1,5 μ[1]). Man kann also die in unseren Versuchen wirksame Wellenlänge gleich etwa 1,2 bis 1,3 μ setzen, was für die Größe des entsprechenden Lichtquants ungefähr 1,03 Volt ergibt. Diese Größe steht in befriedigendem Einklang mit dem Abstand zwischen der Zone I und dem *U*-Niveau in den Termschemen für Steinsalz (von 1 bis 1,5 Volt).

Die hier beschriebenen Experimente scheinen uns mit der ersten Auffassung von Hilsch und Pohl in besserem Einklang zu stehen als mit der zweiten.

§ 3. Übergang der Elektronen aus dem U-Niveau in das F-Niveau. Bekanntlich kann ein Kristall mit *U*-Bande durch Ultraviolettbeleuchtung

[1]) J. Lecomte, Spectre infra rouge, S. 240. Paris 1928.

atomar gefärbt werden, also in den Zustand mit *F*-Bande übergeführt werden. In den meisten Fällen wurde diese photochemische Reaktion, die eingehend von Hilsch und Pohl[1]) studiert worden ist, mittels Beleuchtung mit Wellenlängen aus dem Gebiete der *U*-Absorption erzeugt. Es drängt sich aber die Frage hervor nach dem genauen Mechanismus des Übergangs der Elektronen aus dem *U*-Niveau in das *F*-Niveau. Betrachten wir unser Termschema, so ist es leicht zu sehen, daß a priori zwei Möglichkeiten für diesen Übergang bestehen, nämlich ein direkter Übergang unter Absorption eines Lichtquants von ungefähr 4 Volt und ein Übergang in die Leitungszone II (Größe des Lichtquants 6,4 Volt), der weiter von einem Sprung in das unten liegende *F*-Niveau unter Lichtausstrahlung begleitet ist.

Um diese beiden Möglichkeiten nachzuprüfen, haben wir Kristallplatten mit *U*-Banden, die nach der Methode von Arzybyschew[2]) hergestellt waren, durch einen engen Spalt (etwa 1 mm breit) mit verschiedenen Funken beleuchtet und die An- oder Abwesenheit von Färbung beobachtet (der Schirm mit dem Spalt wurde an den Kristall gepreßt, so daß an ein und demselben Kristall die Wirkung von drei oder vier Funken geprüft werden konnte). Die Funken entstanden zwischen Stäben aus dem betreffenden Metall und wurden durch einen Transformator mit Kondensatoren in Parallelschaltung gespeist. In den meisten Fällen wurden die Kristalle während 10 Minuten beleuchtet.

Zuerst haben wir die Wirkung des Al-Funkens geprüft; wir erhielten eine starke Färbung nach 10 Minuten Beleuchtung. Intensive Färbung wird auch unter Beleuchtung mit Zn- und Cd-Funken erhalten. In allen diesen Fällen haben wir es mit intensiven Linien mit Lichtquanten von ungefähr 6,4 Volt zu tun [Al. 1854 bis 1842 Å (6,6 Volt), 1935 (6,4), 1990 (6,2); Zn: 2026 Å (6,1 Volt), 2062 (6,0) usw.; Cd: 1858 Å (schw.) (6,6 Volt), 2146 (5,7) usw.]. Mg [$\lambda = 2800$ Å (4,4 Volt)] und Ta [2400 Å (5,1 Volt) . . . 2930 (4,2), 3070 (4,0), 3170 (3,9) . . .] ergaben nur eine viel schwächere Färbung (die Exposition wurde bis 20 Minuten verlängert). In allen Fällen wurde mit Beleuchtung durch ein Glasfilter, welches unter 3300 Å absorbiert, keine Färbung erhalten. Besonders interessant sind Versuche mit einer Quarzquecksilberlampe, welche auch eine Färbung ergaben, obwohl diese etwas schwächer war als unter Funkenbeleuchtung. Hier sind die Linien λ 2537 Å (4,9 Volt) und λ 3130 Å (3,9 Volt) von Interesse. Da Quarzglas unter λ 2300 Å schon stark absorbiert und bei Beleuchtung durch Glas *keine* Färbung erhalten wird, so haben wir geprüft, welche von diesen

[1]) R. Hilsch u. R. Pohl, Göttinger Nachr. **1**, 115, 1934. — [2]) S. Arzybyschew und Mitarbeiter, C. R. d. Acad. Sc. URSS. 1933, S. 157.

beiden Linien in Wirklichkeit die Färbung hervorruft. Dazu haben wir ein Gelatinefilter benutzt, welches die Resonanzlinie stark absorbiert, während die Linie 3130 Å nur sehr wenig geschwächst wird. Mit diesem Filter haben wir auch eine Färbung beobachtet.

Aus den hier beschriebenen Versuchen sind wir geneigt den Schluß zu ziehen, daß beide Übergangsarten aus dem U- zum F-Niveau möglich sind, da wir es mit Quanten von etwa 6,4 und 4 Volt zu tun hatten.

Da unter Beleuchtung mit $h\nu = 6{,}4$ Volt ein Übergang in die Leitungszone II unbedingt stattfinden muß, so lag es nahe zu prüfen, ob dabei eine lichtelektrische Leitung vorhanden wäre. Im nächsten Paragraph wird über diese Versuche berichtet.

§ 4. Lichtelektrische Leitung unter Ultraviolettbeleuchtung. Wir benutzten einen Apparat, welcher von dem schon mehrmals im hiesigen Laboratorium benutzten Typ war[1]). Darum wollen wir hier die Beschreibung dieses Apparats unterlassen. Es sei nur bemerkt, daß eine Steinsalzplatte von etwa 1 mm Dicke, die aus einem Kristall mit U-Bande ausgespalten war, sich im Vakuum zwischen zwei Metallelektroden befand und durch ein Fenster aus kristallinem Quarz von der engen Seite beleuchtet wurde (also senkrecht zur Stromrichtung). In einigen Fällen wurden auf diese Platten Silberelektroden durch Verdampfung aufgebracht. Als Lichtquelle diente ein Al-Funken, dessen Licht mittels einer großen Quarzlinse gesammelt wurde. Die Hälfte dieser Linse wurde mit schwarzem Papier bedeckt; in solcher Weise wirkte diese Linse auch wie ein Prisma, das das ultraviolette Licht vom sichtbaren etwas trennte[2]). Zur Strommessung diente ein Lutzsches Saitenelektrometer mit einer Empfindlichkeit von etwa 60 Skt./Volt. Die Kapazität des ganzen Systems betrug etwa 15 cm. Es wurde die Aufladungsmethode benutzt. Eine Spannung von 1250 Volt wurde an den Kristall angelegt.

Die Ergebnisse der Messungen sind die folgenden:

1. Beleuchtung mit sichtbarem Licht (Kontrollversuch) — kein lichtelektrischer Strom.

2. Beleuchtung mit Al-Funken mit Glas als Lichtfilter — kein Strom.

3. Beleuchtung mit Al-Funken mit Gelatinefilter — kein Strom.

4. Beleuchtung mit Al-Funken (ohne Filter). Es wird ein Strom beobachtet, der im Laufe der Zeit wegen der Polarisationsbildung (Gegenspannung)

---

[1]) N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ZS. f. Phys. **75**, 282, 1932; N. Kalabuchow, ebenda **80**, 534, 1933; A. Worobjew, Journ. f. exper. u. theor. Phys. **4**, 368, 1934 (russisch). — [2]) Wegen seiner geringen Lichtstärke konnten wir den uns zur Verfügung stehenden Monochromator nicht benutzen.

abnimmt (Stromstärke von der Größenordnung 10^{-13} Å). Wird der Kristall geerdet (nachdem die Gegenspannung gebildet war) und belichtet, so kann man einen Depolarisationsstrom beobachten, der etwas schneller abfällt als der primäre Strom. Es ist zu bemerken, daß bei der Entladung des Kristalls auch sichtbares Licht wirken kann (besonders bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches), da bei der Bildung der Raumladung, die die Gegenspannung bedingt, Elektronen auch in F-Niveaus (wahrscheinlich auch in dem I'-Niveau) gebunden werden (Kristallfärbung). Wird der Versuch nicht mit einem frisch ausgeschnittenen Kristallstück angestellt, sondern mit einem, das schon mit ultraviolettem Licht belichtet war (aber mit keiner merkbaren Färbung), so ist auch im primären Strom sichtbares Licht wirksam, obwohl in diesem Falle der Strom viel kleiner ist als mit Ultraviolettbeleuchtung. In der Fig. 3 ist ein typisches Beispiel der Auf- und Entladungskurve angeführt. Wir sehen, daß die Erscheinung fast ganz in derselben Weise, wie im Falle lichtelektrischer Leitung in sichtbarem Lichte, vor sich geht.

Es scheint uns möglich zu sein, diese Versuche in der Weise zu deuten, daß Elektronen aus dem U-Niveau in die Leitungszone II unter Lichtabsorption übergehen können und dabei einen lichtelektrischen Strom bilden. Die Ergebnisse dieses Paragraphen kann man vielleicht als direkte Bestätigung des zweiten Mechanismus des Elektronenübergangs aus dem U- in das F-Niveau betrachten.

§ 5. „Entwicklung" der Cu-Ionen (Bildung der Rotfärbung) durch Wirkung der U-Elektronen. Arzybyschew und seine Mitarbeiter[1]) haben das Eindringen von Cu^+-Ionen in Steinsalz und die Bildung einer roten Färbung in Plätzen, wo die Cu^+-Ionen durch Elektronen neutralisiert werden, studiert und gezeigt, daß diese rote Färbung in einer dünnen Schicht sich bildet, wo die aus einem Stück K oder Na in den NaCl-Kristall eintretende Elektronenwolke (welche F-Zentren bildet) mit den aus einem Kupfernetz eingetretenen Cu^+-Ionen zusammenstoßen. Hier tritt die Rekombination ein und die Cu-Atome assoziieren sich zu kolloidalen Teilchen[2]). Wird das Feld umgeschaltet, so tritt die Elektronenwolke aus dem Kristall heraus und die rote Schicht bleibt auf der Grenze des so entstandenen Teiles mit U-Bande stehen.

Wir stellten uns die Frage, ob die Neutralisierung der Cu^+-Ionen auch durch Zusammenstoß mit fertigen U-Zentren, also unserer Meinung nach

[1]) S. Arzybyschew u. A. Parfianovič, C. R. d. Acad. Sc. (Leningrad) 1934, S. 28; S. Arzybyschew u. A. Toporec, Journ. de phys. **5**, 619, 1934. — [2]) Vgl. dazu L. Grošev, C. R. d. Acad. Sc. (Leningrad) 1934, S. 380.

mit Elektronen, die im Kristallgitter an Stellen fehlender Cl^--Ionen stehen, stattfindet.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Es wurde ein Kristall mit *U*-Bande nach der Methode von Arzybyschew (l. c.) hergestellt, also in eine kleine Grube am Ende des NaCl-Kristalls ein Stück K eingepreßt und mit einer NaCl-Platte bedeckt und in einem elektrischen Ofen der Wirkung des elektrischen Feldes unterworfen. Nachdem die Elektronenwolke etwa bis zur Mitte des Kristalls eingewandert war (hier war ein Strich auf der Kristalloberfläche), wurde das Feld umgeschaltet und die Farbzentrenwolke ging hinaus. Dann wurde der Kristall aus dem Ofen entfernt und der Teil, wo die Grube mit K sich befand, abgeschnitten, um bei weiteren Manipulationen die Elektronen nicht mehr in die fertige *U*-Bande eintreten zu lassen. Weiter wurden an den Kristall Kupfernetzelektroden angebracht und der Kristall wurde nochmals in den Ofen gestellt, wo bei der Temperatur

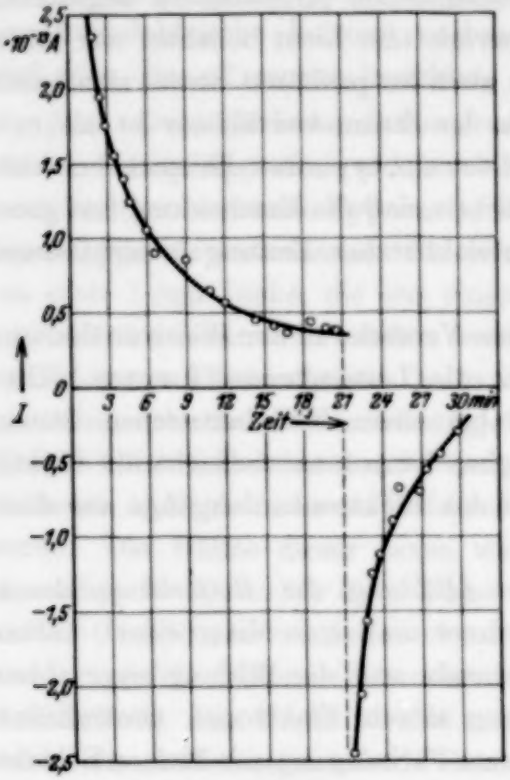


Fig. 3.

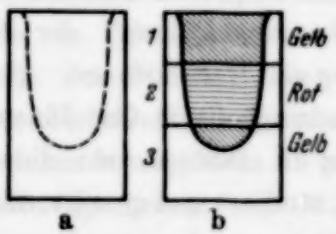


Fig. 4.

von ungefähr 600° C und einer Potentialdifferenz von 100 Volt Cu^+-Ionen in den Kristall hineindringen konnten. Nach einiger Zeit, die mit der Kristalldicke und der Wanderungsgeschwindigkeit der Kupferionen in Zusammenhang steht, wurde der Teil, wo die *U*-Zentren sich befanden, *rot verfärbt*; dabei blieb der andere Teil ganz durchsichtig. Besonders deutlich zeigt der folgende Versuch die Wirkung der *U*-Zentren. Es wurden in einem Kristall in der oben beschriebenen Weise *U*-Zentren gebildet. Der Teil mit *U*-Zentren ist in der Fig. 4a innerhalb der gestrichelten Kurve gezeigt. Dann wurde der Kristall in drei Teile gespalten und die Teile 1 und 3 mit ultraviolettem Lichte intensiv gelb gefärbt (*F*-Zentren). Der mittlere

Teil 2 dagegen wurde mit Kupferelektroden in den Ofen gesteckt und die Cu^+-Ionen wanderten in derselben Weise wie früher in ihn hinein. Infolge der Rekombination bei Zusammenstößen der Cu^+-Ionen mit den Elektronen der *U*-Zentren wurde dieser Teil rot gefärbt. Wenn die drei Teile wieder nebeneinandergestellt wurden (Fig. 4b), konnte man ganz deutlich sehen, daß die Grenzen der gelben und roten Farbe in den Stücken 1, 2 und 3 sehr genau zusammenfielen. Es scheint uns kein Zweifel zu bleiben, daß die *U*-Elektronen hier zur Bildung der roten Farbe dienten.

Zusammenfassung.

1. Bei Erwärmung von Steinsalzkristallen bis zu Temperaturen höher als 550 bis 600° C nimmt die Absorption des ultraroten Lichtes von der Wellenlänge $\lambda \simeq 1{,}2\ \mu$ stark zu, was dem Übergang der Elektronen aus der Grundzone möglicher Energiewerte in das *U*-Niveau entspricht.

2. Der Übergang der *U*-Banden in *F*-Banden unter verschiedener Beleuchtung wurde studiert. Es wurde gezeigt, daß Elektronen aus dem *U*-Niveau in das *F*-Niveau in zwei verschiedene Weisen übergehen können [direkt (unter Absorption des Lichtquants $\simeq$ 4 Volt) und indirekt, wenn sie zuerst in die Leitungszone geschleudert werden (Lichtquant 6,4 Volt)].

3. Bei dem letzten Vorgange kann ein lichtelektrischer Strom entstehen, der durch kurzwelliges Ultraviolett bedingt ist und wie der gewöhnliche lichtelektrische Strom mit der Zeit abnimmt, indem sich eine Gegenspannung bildet.

4. Elektronen der *U*-Zentren können mit den in den Kristall eintretenden Cu^+-Ionen rekombinieren und bilden dann die von einigen Autoren beobachtete rote Färbung des Kristalls.

5. Auf Grund der vorliegenden Experimente (besonders über die ultrarote Absorption) sind die Verfasser geneigt, die *U*-Zentren als Elektronen, die an Stellen der abgewanderten Cl^--Ionen im Kristallgitter steckengeblieben sind, gemäß der ersten Auffassung von Hilsch und Pohl, zu betrachten.

Zum Schluß möchten wir Frl. Dr. N. Prileżaewa für einige wertvolle Ratschläge über optische Methoden unseren Dank aussprechen.

Tomsk, Sib. Phys.-Techn. Institut, Labor. f. Elektronenforschung, Juli 1935.

Über den negativen Kohäsionsdruck.

Von **W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky** in Leningrad und **T. Parfentjew** zur Zeit in Bolschoj Tokmak.

(Eingegangen am 30. September 1935.)

Die neuerdings von P. Weiss, P. W. Bridgman u. a. unternommene Revision der van der Waalsschen Zustandsgleichung ergibt für die Jacynasche Theorie günstige Resultate, indem dabei gezeigt wird, daß bei hinreichend hohen Temperaturen die *negativen* van der Waalsschen a-Werte bzw. die *negativen* Kohäsionsdrucke bei *sämtlichen* Gasen auftreten.

Die klassische molekulare bzw. atomare im allgemeinen mechanistische Vorstellung über den Aufbau der Körper läßt uns die *Kraft* als die erste Ableitende der *potenziellen* Energie betrachten. Obwohl der äußere Druck auch bei der thermodynamischen Behandlungsweise als die bei dem umkehrbaren adiabatischen Prozeß in kgm auf m^3 gemessene räumliche Energieänderung

$$|p| = \frac{1}{A}\left|\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s\right| \tag{1}$$

darstellbar ist, läßt sich doch der van der Waalssche innere Druck (Kohäsionsdruck)

$$\frac{a}{v^2} = \frac{1}{A}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t \qquad \underline{(a > 0)} \tag{2}$$

als der negative äußere Druck nicht ohne weiteres auffassen. Einerseits hat der Ausdruck des Kohäsionsdruckes (2) mit der Formel (1) nur eine oberflächliche Ähnlichkeit, weil die Größen $\partial U/\partial v$ beim isentropischen Prozeß [Gleichung (1)] und beim isothermischen Prozeß [Gleichung (2)] überhaupt verschiedene Werte haben. Wollen wir aber, uns der Kraftvorstellungen bedienend, den Ausdruck

$$\frac{1}{A}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$$

als den allgemeinen Ausdruck des Kohäsionsdruckes betrachten[1]), so müssen wir andererseits auf Grund der beiden Hauptsätze der Thermodynamik

$$\frac{1}{A}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = \frac{\vartheta}{A}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t - p \tag{3}$$

schreiben, wobei U die innere Energie und S die Entropie bedeuten. Daraus folgt, daß man den Kohäsionsdruck stets als eine Differenz zwischen dem

[1]) Vgl. z. B. Pierre Weiss, C. R. **200**, 1700, 1935.

durch den Wärmezustand im gegebenen Volumen v bei der gegebenen Temperatur ϑ verursachten „*thermischen*" Druck $\frac{\vartheta}{A}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t$ und dem meßbaren *äußeren* Druck p betrachten kann. Erst beim absoluten Nullpunkte haben wir $\vartheta = 0$ und deshalb

$$\frac{1}{A}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t\right]_{\vartheta = 0} = -p, \tag{4}$$

d. h. daß der Kohäsionsdruck dem absoluten Betrag nach gleich, aber entgegengesetzt dem äußeren Druck gerichtet ist. Also muß der äußere Druck p bei $\vartheta = 0$ *negativ* werden, damit der Kohäsionsdruck *positiv* ausfallen kann, was überhaupt bei den sämtlichen theoretischen Betrachtungen angenommen ist. Schon diese Verhältnisse bieten aber bei den üblichen Kraftvorstellungen bedeutende Schwierigkeiten dar, insbesondere da man durch die experimentellen Untersuchungen gezeigt hat, daß die van der Waalssche Konstante a weder konstant noch stets positiv angenommen werden kann.

Es ist aber seit 1924 von Jacyna gezeigt worden[1]), daß diese Schwierigkeiten verschwinden, falls man sich das Glied $\frac{1}{A}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ *nicht als den inneren Druck im Sinne der van der Waalsschen Theorie* vorstellt, sondern als eine aus *beiden* Ursachen der *kalorischen* $C(\Gamma)$ und der *mechanischen* Γ oder bzw. aus der Nah- $C(\Gamma_v)$ und Fernwirkung Γ_v zusammengesetzte spezifische räumliche Energieänderung auffaßt. Gemäß dieser Konzeption stellt der Kohäsionsdruck nur *einen* Teil der mechanischen Wirkung Γ, nämlich die im Gaszustand verschwindend kleine *Fern*wirkung Γ_v dar. Dementsprechend ist die Abweichung der Gase vom idealen Grenzverdünnungszustand $p = 0$ durch die Nahwirkung $C(\Gamma_v)$ bestimmbar. Letztere ist mit Hilfe der van der Waalsschen Kohäsion nicht erklärlich und spielt bei der Bestimmung der „Gasabweichungen" die dominierende Rolle, was schon von Jacyna ausführlich dargelegt wurde[2]).

---

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **30**, 372 und 376, 1924; vgl. auch W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ebenda **90**, 331, 1934 (Berichtigung **93**, 278, 1934), auch **93**, 348, 1935. — [2]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **30**, 376, 1924; Bull. Acad. Pol. (A), 4 und 14, 1935. Es ist jetzt von P. W. Bridgman (Rev. Modern Phys. **7**, 1, 1935) auf Grund der Versuche im Druckgebiet bis 15000 Atm. gezeigt, daß der übliche Ansatz der Anziehungs- bzw. Abstoßungskraft $-\frac{a}{r^2} + \frac{b}{r^n}$ nicht ausreicht. Gemäß dieser wertvollen Untersuchung sind die „Gasabweichungen" wenigstens bei hohen Drucken durch das „*Ineinandergreifen*" der Moleküle (*interlocking effect*), letzten Endes durch die *Nahwirkung* (bei unserer Bezeichnungsweise) erklärbar.

Neuerdings hat Weiss[1]) im Verfolg unserer Untersuchungen[2]), wenn auch von einem auf den ersten Blick hin verschiedenen Standpunkt aus, nämlich von der van der Waalsschen Theorie selbst ausgehend, diese Frage behandelt, indem er nachzuweisen versucht, daß die von Jacyna, Roebuck und Osterberg u. a. bei Helium gefundenen negativen $(\partial U/\partial v)_t$-Werte überhaupt wirklich auch bei den übrigen Gasen bei hinreichend hohen Temperaturen auftreten.

Es ist infolge der von Weiss unternommenen Berechnung der van der Waalsschen „Konstanten" a und b für He und H_2 gezeigt, daß bei der Temperaturerhöhung im allgemeinen die *negativen* Werte des Koeffizienten a auch *unabhängig von der Dichte*[3]) auftreten müssen, damit die van der Waalssche Form der Zustandsgleichung sich auf die Berechnung der Zustandsparameter v, p und t anwenden läßt.

Freilich hat man einige Erklärungen der obenerwähnten Umstände auch in dem System der Kraftvorstellung gegeben, doch sind diese im Rahmen zu unserer Theorie eingeschlossen. Wir finden nämlich in der Kollisionshypothese[4]) einerseits eine durch die Wirkung der Berührungs*dauer* beim Stoß der zusammentreffenden Moleküle angedeutete Erklärung, welche sich, andererseits, auch bei der Weissschen Betrachtungsweise der *Abstoßungs*kräfte im wesentlichen im Grunde unserer Theorie insofern befindet, als man bei der Hypothese des Abstoßungspotentials ein gegenseitiges Eindringen bzw. das Bridgmansche Ineinandergreifen der zusammenstoßenden Moleküle voraussetzt[5]). Letzteres stellt vom thermodynamischen Standpunkt aus die Jacynasche *Nah*wirkung dar. Ferner spielt auch hier die obenerwähnte Abstoßung in bezug auf die durch die *Fern*wirkung erklärbare van der Waalssche Kraft $(1/A)\,\Gamma_v$ die von der Jacynaschen Theorie geforderte dominierende Rolle, und schließlich ist diese Theorie trotz eines oberflächlichen Gegensatzes zu den Weissschen Untersuchungen, durch letztere allerdings, bekräftigt.

Leningrad, September 1935.

---

[1]) Pierre Weiss, l. c. — [2]) W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew (ZS. f. Phys. **92**, 675, 1934) u. a. — [3]) Bekanntlich ist schon von H. Amagat (C. R. **118**, 326, 1894) bei hohen Drucken experimentell gezeigt worden, daß für Wasserstoff *bei dem kleinen spezifischen Volumen* von etwa 0,022 m³/kg der van der Waalssche Kohäsionsdruck $a/v^2 = -500$ Atm. beträgt (vgl. auch P. Weiss, l. c.). Gewöhnlich sind negative Kohäsionsdrucke nur als *Sonderfälle* betrachtet. — [4]) Vgl. z. B. B. G. Schweickert, ZS. f. Phys. **90**, 355, 1934; J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **45**, 332, 1934. Auch W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **92**, 675, 1934. — [5]) Betreffs der weiteren Entwicklung der van der Waalsschen Kraft- bzw. Potentialvorstellungen, die zur neuen Begriffsbestimmung des Moleküls als „*Stoßpaar*" geführt hat, siehe W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **96**, 699, 1935.

Zur Lösung der Dirac-Gleichung für ein zentralsymmetrisches Kraftfeld.

Von **Fritz Sauter** in Göttingen.

(Eingegangen am 22. Oktober 1935.)

Es wird eine neue Methode zur Lösung der Dirac-Gleichung für ein Potentialfeld $\Phi = \Phi(r)$ angegeben. Der erste Teil enthält eine Zusammenstellung von bekannten Operatorrelationen; der zweite und dritte bringt die Lösung der Dirac-Gleichung (Radial- und Winkelabhängigkeit); der vierte zeigt die Identität der so gefundenen Lösungsfunktionen mit ihren bekannten Darstellungen.

1. Zur Lösung der Dirac-Gleichung für ein zentralsymmetrisches Kraftfeld sind zwar bereits verschiedene Methoden bekannt, welche teils nur zu den Eigenwerten und den Auswahlregeln, teils zu den expliziten Lösungsfunktionen führen. Doch glaube ich, nun eine neue Methode gefunden zu haben, welche meiner Meinung nach sich durch begriffliche und rechentechnische Einfachheit auszeichnet und mir daher trotz der vielen erfolgreichen Bearbeitungen dieses Problems[1]) der Mitteilung wert erscheint. Sie besteht in einer Weiterführung der bekannten Operatormethode bis zur Auffindung von expliziten Lösungsfunktionen und zeigt, daß es möglich ist, Lösungen der Dirac-Gleichung anzugeben, bei denen nicht wie sonst eine bestimmte Richtung ausgezeichnet ist. Mathematisch ausgedrückt sind dies Lösungen, in denen statt der Legendreschen Kugelfunktionen die allgemeineren Laplaceschen auftreten.

Die Dirac-Gleichung lautet in Viererschreibweise:

$$\left\{\sum_{\nu=1}^{4} \gamma_\nu \left(\frac{\partial}{\partial x_\nu} - \frac{ie}{\hbar c}\Phi_\nu\right) + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} \psi = 0.$$

Für den Fall eines skalaren, zentralsymmetrischen Potentialfeldes ($\Phi_{1,2,3} = 0$, $\Phi_4 = i\Phi(r)$) nimmt sie nach Abspaltung der Zeitabhängigkeit die Form an:

$$\Omega\psi \equiv \left\{(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) - \gamma_4 \frac{E - e\Phi}{\hbar c} + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} \psi = 0. \qquad (1)$$

---

[1]) Vgl. die Darstellungen in den Lehrbüchern von P. A. M. Dirac (The Principles of Quantum Mechanics), A. Sommerfeld (Wellenmechanischer Ergänzungsband), H. Weyl (Gruppentheorie und Quantenmechanik), sowie den Abschnitt von H. Bethe im Handbuch der Physik XXIV/1. Von den zahlreichen Einzelabhandlungen seien hier nur die beiden Arbeiten von G. Temple [Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 339 und 349, 1930], sowie eine umfassende Abhandlung „Zur Methodik der Dirac-Gleichung" von W. Franz (Sitzungsberichte d. Bayrischen Akademie, Nov. 1935) erwähnt.

$\vec{\gamma}$ ist dabei als Vektor mit den Komponenten $\{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3\}$ aufgefaßt; E_0 bedeutet die Ruheenergie des Teilchens.

Bevor wir an die Lösung dieser Gleichung gehen, seien hier einige Operatorbeziehungen zusammengestellt, welche für die folgenden Rechnungen notwendig sind. Eine besondere Rolle spielt hier natürlich der Drehimpuls; es sind folgende drei Größen zu unterscheiden:

Bahndrehimpuls $\mathfrak{m} = [\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}]$, $\left(\mathfrak{p} = \frac{\hbar}{i}\,\mathrm{grad}\right)$,

Spindrehimpuls $\mathfrak{s} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, $\left(\vec{\sigma} \equiv \left\{\frac{1}{i}\gamma_2\gamma_3, \frac{1}{i}\gamma_3\gamma_1, \frac{1}{i}\gamma_1\gamma_2\right\}\right)$,

Gesamtdrehimpuls $\mathfrak{M} = \mathfrak{m} + \mathfrak{s}$.

Von Bedeutung sind auch die Formeln für die Beträge dieser Vektoren, sowie die Vertauschungsregeln für ihre Komponenten, die wir in der Form schreiben können:

$$\mathfrak{m}^2 = -\hbar^2 \Lambda, \qquad [\mathfrak{m}\mathfrak{m}] = i\hbar\,\mathfrak{m},$$
$$\mathfrak{s}^2 = -\hbar^2\left(-\tfrac{3}{4}\right), \qquad [\mathfrak{s}\mathfrak{s}] = i\hbar\,\mathfrak{s},$$
$$\mathfrak{M}^2 = -\hbar^2\left(\Lambda + X - \tfrac{3}{4}\right), \qquad [\mathfrak{M}\mathfrak{M}] = i\hbar\,\mathfrak{M}.$$

Λ ist identisch mit dem Winkelanteil des Laplaceschen Operators Δ:

$$\Lambda \equiv ([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}][\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]) = r^2\Delta - r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2r\frac{\partial}{\partial r}.$$

Die Größe X (in der Sommerfeldschen Bezeichnung)

$$X = -\frac{2}{\hbar^2}(\mathfrak{s}\,\mathfrak{m}) = i(\vec{\sigma}\,[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}])$$

stellt, bis auf Faktoren, das Skalarprodukt zwischen Bahn- und Spinmoment dar; ihr Wert wird daher entscheidend sein für die beiden Einstellungsmöglichkeiten des Spins. Wir bemerken ferner, daß $\mathfrak{m}^2$ mit $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{s}$ vertauschbar ist, so daß auch Λ, $\mathfrak{M}$ und X kommutative Größen sind:

$$\Lambda\mathfrak{M} = \mathfrak{M}\Lambda, \qquad \mathfrak{M}X = X\mathfrak{M}, \qquad X\Lambda = \Lambda X.$$

Schließlich gilt

$$X^2 = X - \Lambda,$$

und durch Vergleich mit der Formel für $\mathfrak{M}^2$ findet man die wichtige Beziehung:

$$(X-1)^2 = \frac{1}{\hbar^2}\mathfrak{M}^2 + \frac{1}{4}. \tag{2}$$

Die Größe X tritt auch bei der von Sommerfeld durchgeführten Transformation der Dirac-Gleichung auf Polarkoordinaten auf; es gilt nämlich

$$(\vec{\gamma}\,\mathrm{grad}) = \gamma_r\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{X}{r}\right) \quad \text{mit} \quad \gamma_r = \left(\vec{\gamma}\,\frac{\mathfrak{r}}{r}\right), \quad \gamma_r^2 = 1.$$

wobei γ_r die Komponente von $\vec{\gamma}$ in Richtung des Radius darstellt. Dann erhält die Dirac-Gleichung die Gestalt

$$\Omega\,\psi \equiv \left\{\gamma_r\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{X}{r}\right)-\gamma_4\,\frac{E-e\Phi}{\hbar c}+\frac{E_0}{\hbar c}\right\}\psi = 0, \tag{3}$$

welche den folgenden Rechnungen zugrunde gelegt wird. Wir vermerken noch die folgenden Vertauschungsregeln für γ_r:

$$\mathfrak{M}\gamma_r = \gamma_r\mathfrak{M},\ (X+1)\,\gamma_r = \gamma_r\,(X+1),\ (X-1)\,\gamma_r = -\gamma_r\,(X-1).$$

Alle angegebenen Beziehungen lassen sich elementar durch Zurückgehen auf die Definitionsgleichungen beweisen; der Kürze halber sollen die Beweise hier unterdrückt werden.

2. Wir beginnen nun mit der Lösung der Dirac-Gleichung (3). Mit Ω vertauschbar sind bekanntlich: 1. der Gesamtdrehimpuls $\mathfrak{M}$, 2. das Quadrat seines Betrages $\mathfrak{M}^2$ und 3. der keine unmittelbare physikalische Bedeutung besitzende Operator $\gamma_4\,(X-1)$. Die drei angegebenen Operatoren sind auch untereinander vertauschbar, so daß sie gleichzeitig mit Ω „auf Hauptachsen" gebracht werden können. Wir führen ihre vorerst noch unbestimmten Eigenwerte in folgender Weise ein: Den Betrag des Gesamtdrehimpulses nennen wir, in Anlehnung an die Bezeichnungen beim Vektormodell, j[1]) und setzen daher „in Vorahnung des Resultats" für sein Quadrat die Eigenwertgleichung in der Form an:

$$\mathfrak{M}^2\psi = \hbar^2 j\,(j+1)\,\psi. \tag{4}$$

Es wird sich herausstellen, daß j halbzahlig sein muß. Die Komponente des Drehimpulses auf eine ausgezeichnete Richtung $\mathfrak{n}$ nennen wir μ:

$$(\mathfrak{M}\mathfrak{n})\,\psi = \hbar\mu\,\psi. \tag{5}$$

Auch μ wird sich als halbzahlig erweisen. Übrigens ist (5) für die Auffindung der Lösung nicht notwendig, solange man sich nicht entschließt, eine bestimmte Richtung auszuzeichnen. Die dritte Eigenwertgleichung schreiben wir:

$$\gamma_4\,(X-1)\,\psi = \lambda\,\psi. \tag{6}$$

Durch Quadrieren und Einsetzen in (2) erhält man

$$\lambda^2 = (j+\tfrac{1}{2})^2 \quad \text{oder} \quad \lambda = \pm\,(j+\tfrac{1}{2}) \tag{7}$$

als Zusammenhang zwischen λ und j, auf dessen Bedeutung wir später eingehen werden.

Aus (6) folgt die Gleichung

$$X\psi = (1+\lambda\gamma_4)\,\psi, \tag{8}$$

[1]) Eine Verwechslung mit der in den Radialfunktionen auftretenden, oft mit j bezeichneten Größe $\sqrt{l^2-\alpha^2Z^2}$ ist wohl nicht zu befürchten.

während sich (4) umschreiben läßt in

$$\Lambda\psi = (-\lambda^2 - \lambda\gamma_4)\,\psi. \tag{9}$$

Führt man (8) in die Dirac-Gleichung (3) ein, so nimmt sie die Form

$$\left\{\gamma_r\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+\lambda\gamma_4}{r}\right) - \gamma_4\frac{E - e\Phi}{\hbar c} + \frac{E_0}{\hbar c}\right\}\psi = 0 \tag{10}$$

an, welche die Polarwinkel nur mehr in der Verbindung γ_r enthält. Wir werden diese Gleichung zur Bestimmung der r-Abhängigkeit von ψ benutzen. Es muß betont werden, daß wir zu Ableitung von (10) nur (4) und (6), nicht aber (5) verwendet haben; die gesuchte Lösung der Dirac-Gleichung muß also nur die ersten drei dieser Gleichungen befriedigen, braucht jedoch (5) nicht zu erfüllen.

Aus diesen Gleichungen läßt sich nun γ_4 durch den Ansatz

$$\psi = (1+\gamma_4)\,\psi_1 + (1-\gamma_4)\,\psi_2 \tag{11}$$

eliminieren. Führt man ihn in (8), (9) und (10) ein und multipliziert von links mit $1+\gamma_4$ bzw. $1-\gamma_4$, so erhält man das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned} &X\psi_1 = (1+\lambda)\,\psi_1, && X\psi_2 = (1-\lambda)\,\psi_2,\\ &\Lambda\psi_1 = -\lambda(\lambda+1)\,\psi_1, && \Lambda\psi_2 = -\lambda(\lambda-1)\,\psi_2,\\ &\gamma_r\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+\lambda}{r}\right)\psi_1 + \frac{E + E_0 - e\Phi}{\hbar c}\psi_2 = 0, &&\\ &\gamma_r\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-\lambda}{r}\right)\psi_2 - \frac{E - E_0 - e\Phi}{\hbar c}\psi_1 = 0. &&\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Es sei gestattet, hier eine kurze Zwischenbemerkung zu machen: Die Zerlegung (11) von ψ in zwei Teilfunktionen entspricht, wie man aus den beiden letzten Zeilen von (12) ersehen kann, einer Aufspaltung in einen „großen" Anteil ψ_1 und einen „kleinen" Anteil ψ_2, sofern $E - E_0$ und die mittlere potentielle Energie klein sind gegen E_0, wie es z. B. für das diskrete Spektrum im Coulomb-Feld der Fall ist. Man kann sich dann bei der Diskussion der Lösungsfunktionen näherungsweise auf den Anteil ψ_1 beschränken. In dieser (Paulischen) Näherung besitzt neben $\mathfrak{M}^2$ auch $\mathfrak{m}^2$ einen scharfen Wert, und zwar gilt

$$\mathfrak{m}^2\psi_1 = \hbar^2\lambda(\lambda+1)\,\psi_1.$$

Daraus erkennt man die Bedeutung der beiden Vorzeichen in (7). Es wird nämlich

$$\mathfrak{m}^2\psi_1 = \begin{cases} \hbar^2(j+\frac{1}{2})(j+\frac{3}{2}) & \text{für} \quad \lambda = +(j+\frac{1}{2}),\\ \hbar^2(j-\frac{1}{2})(j+\frac{1}{2}) & \text{für} \quad \lambda = -(j+\frac{1}{2}). \end{cases}$$

Dies bedeutet, daß der Betrag des Drehimpulses im ersten Falle gleich $j+\frac{1}{2}$, im zweiten gleich $j-\frac{1}{2}$ wird, daß also, in der Sprache des Vektor-

modells, $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{s}$ im ersten Falle entgegengerichtet, im zweiten gleichgerichtet sind. ψ selbst stellt sich wegen (11) als eine Mischung dieser beiden Möglichkeiten dar, wobei jedoch das Schwergewicht auf der großen Funktion ψ_1 liegt.

Nach dieser Zwischenbemerkung gehen wir nun zur Lösung von (12) über. Das Gleichungssystem kann befriedigt werden durch den Separationsansatz

$$\psi_1 = U\chi, \qquad \psi_2 = \gamma_r V\chi, \tag{13}$$

worin U und V operatorfreie Funktionen des Radius r allein sind, während χ nur von den Winkeln abhängt; ob man γ_r bei ψ_1 oder ψ_2 hinzufügt, bleibt sich gleich, da man ja $\gamma_r\chi$ als neue Größe χ' in die Rechnungen einführen kann. Mit (13) erhält man aus (12) zwei Bestimmungsgleichungen für die Radialfunktionen:

$$\left(\frac{d}{dr}+\frac{1+\lambda}{r}\right)U+\frac{E+E_0-e\Phi}{\hbar c}V=0, \quad \left(\frac{d}{dr}+\frac{1-\lambda}{r}\right)V-\frac{E-E_0-e\Phi}{\hbar c}U=0, \tag{14}$$

während sich für χ die beiden Gleichungen

$$X\chi = (1+\lambda)\chi, \tag{15}$$

$$\Lambda\chi = -\lambda(\lambda+1)\chi \tag{16}$$

ergeben. Wir bemerken noch, daß die Einführung von (13) in (11) zur Beziehung

$$\psi = (U+\gamma_r V)(1+\gamma_4)\chi \tag{17}$$

führt, während aus (5) die Gleichung folgt:

$$(\mathfrak{M}\mathfrak{n})\chi = \hbar\mu\chi. \tag{18}$$

3. Wir gehen nun über zur Bestimmung der Winkelabhängigkeit von χ. Aus den oben angegebenen Beziehungen zwischen X und Λ erkennt man, daß (15) identisch erfüllt wird durch den Ansatz

$$\chi = (\lambda+X)\omega, \tag{19}$$

wobei die winkelabhängige Funktion ω wegen (16) noch der Gleichung

$$\Lambda\omega = -\lambda(\lambda+1)\omega \tag{20}$$

genügen muß. Diese von den γ_r freie Gleichung ist nun identisch mit der Differentialgleichung der Kugelfunktionen; sie besitzt nur dann eine eindeutige Lösung, wenn λ eine ganze Zahl und somit j halbzahlig ist. In diesem Falle ist die allgemeine Lösung eine Laplacesche Kugelfunktion Y_j,

multipliziert mit einer Integrationskonstanten g, welche noch die γ_r enthält[1]):

$$\omega = \begin{cases} Y_{j+1/2}\, g & \text{für } \lambda = +(j+\tfrac{1}{2}), \\ Y_{j-1/2}\, g & \text{für } \lambda = -(j+\tfrac{1}{2}). \end{cases} \tag{21}$$

Somit wird die Dirac-Gleichung völlig gelöst durch den Ausdruck

$$\psi = (U + \gamma_r V)\left(\pm (j+\tfrac{1}{2}) + X\right) Y_{j\pm 1/2}\,(1+\gamma_4)\, g, \tag{22}$$

wobei die beiden Vorzeichen den beiden Einstellungsmöglichkeiten des Spins entsprechen. (22) stellt eine Lösung dar, bei der keine Raumrichtung ausgezeichnet ist, und ist daher vollkommen analog der Lösung $\psi = R_l Y_l$ der entsprechenden Schrödinger-Gleichung. Man könnte den Winkelanteil von (22) als eine „Laplacesche Kugelfunktion mit Spin" bezeichnen.

Für die praktischen Rechnungen ist es jedoch im allgemeinen vorteilhaft, eine bestimmte Raumrichtung auszuzeichnen und solche Lösungen aufzusuchen, für die die Komponente des Gesamtdrehimpulses in dieser Richtung einen scharfen Wert besitzt. Dies läuft darauf hinaus, die Ausdrücke (21) so zu spezialisieren, daß sie auch der Gleichung (18) genügen. Wählt man die ausgezeichnete Richtung $\mathfrak{n}$ als Achse eines Polarkoordinatensystems (ϑ, φ), so geht (18) über in

$$\left\{\frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{i}{2}(\vec{\sigma}\,\mathfrak{n})\right\}\omega = i\mu\omega.$$

Schreibt man nun (21) speziell in der Form

$$\omega = P^m_{j\pm 1/2}(\vartheta)\, e^{i m \varphi}\, g \quad (m \text{ ganzzahlig})$$

an, so wird dadurch die obige Gleichung dann gelöst, wenn

$$\left\{m - \mu + \tfrac{1}{2}(\vec{\sigma}\,\mathfrak{n})\right\} g = 0 \tag{23}$$

ist. Durch linksseitige Multiplikation mit $\left\{m - \mu - \frac{1}{2}(\vec{\sigma}\,\mathfrak{n})\right\}$ findet man als Lösbarkeitsbedingung

$$(m-\mu)^2 - \frac{1}{4} = 0, \quad m = \mu + \frac{\varepsilon}{2} \quad (\varepsilon = \pm 1).$$

μ, die Quantenzahl der Komponente des Gesamtdrehimpulses auf die ausgezeichnete Richtung, muß somit halbzahlig sein. Dann lautet die Lösung von (23)

$$g = (1 - \varepsilon(\vec{\sigma}\,\mathfrak{n}))\, \Gamma_\varepsilon,$$

und wir erhalten an Stelle von (22) als Lösungsfunktion der Dirac-Gleichung

$$\psi = (U+\gamma_r V)\left(\pm(j+\tfrac{1}{2}) + X\right) P^{\mu+\frac{\varepsilon}{2}}_{j\pm 1/2}(\vartheta)\, e^{i\left(\mu+\frac{\varepsilon}{2}\right)\varphi}\,(1-\varepsilon(\vec{\sigma}\,\mathfrak{n}))\,(1+\gamma_4)\,\Gamma_\varepsilon. \tag{24}$$

[1]) Wegen der Notwendigkeit der Einführung der Größe g und der später auftretenden Größe Γ, sowie wegen der Verwendung von Nulloperatoren vgl. F. Sauter, ZS. f. Phys. **63**, 803, 1930; **64**, 295, 1930.

Man kann übrigens unter Verwendung der später angegebenen Kugelfunktionsbeziehungen zeigen, daß dieser Ausdruck, bis auf einen konstanten Faktor, identisch ist mit

$$\psi = (\gamma_r U + V)\left(\mp (j+\tfrac{1}{2}) + X\right) P^{\mu+\frac{\varepsilon}{2}}_{j\mp 1/2}(\vartheta)\, e^{i\left(\mu+\frac{\varepsilon}{2}\right)\varphi} (1-\varepsilon(\vec{\sigma}\,\mathfrak{n}))(1-\gamma_4)\,\Gamma'_\varepsilon, \qquad (24a)$$

zu dem man geführt worden wäre, wenn man in (13) γ_r als Faktor von U und nicht von V angesetzt hätte.

4. Bemerkenswert an diesen Lösungen erscheint mir das Auftreten nur einer Kugelfunktion, was für gewisse Anwendungen von Vorteil ist; dafür sind allerdings noch Winkelfunktionen in den Größen $\gamma_r = (\vec{\gamma}(\mathfrak{r}/r))$ und $X = i(\vec{\sigma}\,[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}])$ enthalten. Für viele Probleme ist es jedoch zweckmäßig, diese Funktionen durch Ausführung der Differentiationen und entsprechende Umformung mit der Kugelfunktion zu vereinen, wodurch man statt der einen die bekannten vier Kugelfunktionen erhält. Durch Ausführung dieser Rechnung klärt sich auch die Frage nach der wegen $\varepsilon = \pm 1$ scheinbar bestehenden Überzähligkeit von Lösungen; es zeigt sich nämlich durch diese Umformung, daß die durch $\varepsilon = +1$ und $\varepsilon = -1$ gekennzeichneten Lösungen identisch sind bis auf einen belanglosen konstanten Faktor.

Die angedeutete Umformung wird durch folgende Kugelfunktionsbeziehungen erleichtert (Polarachse = z-Richtung):

$$\begin{cases} ([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]_x + i\,[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]_y)\, P_l^m e^{im\varphi} = -i\, P_l^{m+1} e^{i(m+1)\varphi}, \\ ([\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]_x - i\,[\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]_y)\, P_l^m e^{im\varphi} = -i\, P_l^{m-1} e^{i(m-1)\varphi}(l+m)(l-m+1), \\ [\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}]_z\, P_l^m e^{im\varphi} = i m\, P_l^m e^{im\varphi}; \end{cases}$$

$$\begin{cases} (l+m)\sin\vartheta\, P^m_{l-1} + \cos\vartheta\, P^{m+1}_{l-1} = P^{m+1}_l, \\ -(l-m)\sin\vartheta\, P^m_l + \cos\vartheta\, P^{m+1}_{l-1} = P^{m+1}_{l-1}, \\ -\sin\vartheta\, P^{m+1}_{l-1} + (l+m)\cos\vartheta\, P^m_{l-1} = (l-m)\, P^m_l, \\ \sin\vartheta\, P^{m+1}_l + (l-m)\cos\vartheta\, P^m_l = (l+m)\, P^m_{l-1}. \end{cases}$$

Mit diesen Formeln findet man, wenn man noch

$$[\pm(j+\tfrac{1}{2}) + \mu + \tfrac{1}{2}]\,\Gamma_{+1} = \gamma_1\gamma_3\,\Gamma_{-1} = \Gamma$$

setzt, in beiden durch ε unterschiedenen Fällen für (24) den gleichen Ausdruck

$$\psi_\varepsilon = \begin{cases} U\,[P^{\mu+1/2}_{j\pm 1/2} e^{i(\mu+1/2)\varphi} - \gamma_1\gamma_3\left(\pm(j+\tfrac{1}{2}) - \mu + \tfrac{1}{2}\right) P^{\mu-1/2}_{j\pm 1/2} e^{i(\mu-1/2)\varphi}] \\ + V\,[\gamma_3\, P^{\mu+1/2}_{j\mp 1/2} e^{i(\mu+1/2)\varphi} + \gamma_1\left(\pm(j+\tfrac{1}{2}) + \mu - \tfrac{1}{2}\right) P^{\mu-1/2}_{j\mp 1/2} e^{i(\mu-1/2)\varphi}] \end{cases}$$
$$\cdot (1 + i\gamma_1\gamma_2)(1+\gamma_4)\,\Gamma. \qquad (25)$$

Dieser stimmt mit einer früher gegebenen Darstellung[1]) überein und läßt sich, bei Einführung von vierreihigen Matrizen für die γ_ν, in der dort angegebenen Weise in die bekannte vierkomponentige Form der Wellenfunktion überführen. Setzt man die γ_ν in der folgenden Weise als vierreihige Matrizen, I' als vierkomponentige Größe an:

$$\gamma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\gamma_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad I' = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix},$$

so erhält man aus (25), entsprechend den beiden Spineinstellungsmöglichkeiten, die zwei Lösungssätze

$$\psi_{\lambda=+(j+1/2)} = \begin{cases} i(j-\mu+1)\, U\, P^{\mu-1/2}_{j+1/2}\, e^{i(\mu-1/2)\varphi} \\ U\, P^{\mu+1/2}_{j+1/2}\, e^{i(\mu+1/2)\varphi} \\ -(j+\mu)\, V\, P^{\mu-1/2}_{j-1/2}\, e^{i(\mu-1/2)\varphi} \\ -i\, V\, P^{\mu+1/2}_{j-1/2}\, e^{i(\mu+1/2)\varphi} \end{cases},$$

$$\psi_{\lambda=-(j+1/2)} = \begin{cases} -i(j+\mu)\, U\, P^{\mu-1/2}_{j-1/2}\, e^{i(\mu-1/2)\varphi} \\ U\, P^{\mu+1/2}_{j-1/2}\, e^{i(\mu+1/2)\varphi} \\ (j-\mu+1)\, V\, P^{\mu-1/2}_{j+1/2}\, e^{i(\mu-1/2)\varphi} \\ -i\, V\, P^{\mu+1/2}_{j+1/2}\, e^{i(\mu+1/2)\varphi} \end{cases}.$$

Hier, wie in den früheren Ausdrücken, sind U und V durch die Differentialgleichungen (14) bestimmt.

---

[1]) Vgl. F. Sauter, l. c. Dort wurde für beide Lösungssysteme $j + 1/2 = l$ und $\mu + 1/2 = m$ gesetzt.

Autorenregister.

Alfén, Hannes. Ein Verstärker für Ströme von der Größenordnung 10^{-13} Amp. S. 708.

— Registrierung von der Ionisationskurve eines einzelnen α-Teilchens. S. 718.

Awender, Hans, Thoma, Alfred und Tombs, David M. Die Bahnen des Elektrons im Magnetron unter Berücksichtigung der Raumladungen. I. S. 202.

Beck, H. Zum Mechanismus der Hochfrequenzentladung. S. 355.

— Über die Kathodenperlenentladung. S. 376.

— Die Verstärkung von Hg-Linien in einer Hg-H_2-Entladung bei Trocknung. S. 382.

Bose, Parimal Chandra s. Datta, S.

Braunbek, Werner. Über die elektrische Leitfähigkeit komprimierter Metalldämpfe. S. 482.

Brons, F. s. Coster, D.

Cordes Heinrich. Das Absorptionsspektrum des Jodmoleküls im Vakuumultraviolett. S. 603.

Coster, D. und Brons, F. Zur Deutung der Störungen in den zweiten positiven Stickstoffbanden. S. 570.

Courvoisier, L. Über Beobachtungsreihen zur Kontrolle des Nachweises der Lorentz-Kontraktion mittels Libellen. S. 655.

Dangers, H. W. Über die Eigenschaften durch Ultraschallwellen in Gelatine peptisierten Halogensilbers. S. 34.

Datta, S. und Bose, Parimal Chandra. Die Vakuumbogenspektren von Rubidium und Lithium. S. 321.

Derewjankin, S. s. Jacyna, W.

Dolejšek, V. und Marek, J. Über die *L*-Absorptionskanten des Protactiniums (91). S. 70.

Englert, E. Der negative Matteucci-Effekt. S. 83.

Englert, E. Verschiebung des Curie-Punktes durch Zug. S. 94.

Fetz, Erich. Über aushärtbare Bronzen auf Kupfer-Nickel-Zinn-Basis. VI. Addition von Kalthärtung und Ausscheidungshärtung. S. 690.

Fleischmann, R. Erregung von sekundärer γ-Strahlung durch Neutronen. I. Teil: Allgemeines; Erscheinungen in Paraffin. S. 242.

— Erregung von sekundärer γ-Strahlung durch Neutronen. 2. Teil: Messungen an Eisen, Kupfer, Cadmium, Blei. S. 265.

Fraser, R. G. J., Massey, H. S. W. und Mohr, C. B. O. Bemerkung über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen, S. 740.

Füchtbauer, Chr. und Reimers, H.-J. Störung hoher Caesiumterme durch Grenzkohlenwasserstoffe und Messungen am Dublett $1s - 3p$ der Kaliumhauptserie. S. 1.

— und Schulz, P. Der Einfluß von Fremdgasen auf die hohen Hauptserienlinien des Natriums. S. 699.

Gastell, Arno. Über eine Apparatur mit neuartiger Kompensationsvorrichtung zur gleichzeitigen Messung der Ionisationsstöße und der Intensität der Ultrastrahlung. S. 403.

— Experimentelle Untersuchungen über die Ionisationsstöße der Ultrastrahlung. S. 414.

Geiger, H. und Zeiller, O. Über Häufigkeit und Größe der von den kosmischen Ultrastrahlen in Blei ausgelösten Schauer. S. 300.

Glaser, Walter. Zur Bildfehlertheorie des Elektronenmikroskops. S. 177.

Godnew, I und Sswerdlin, A. Wärmekapazität, Entropie und freie Energie der Dämpfe des Schwefels S_2 bei Temperaturen zwischen 100 und 5000° K. S. 124.

Gombás, Paul. Eine statistische Störungstheorie. I. Störungsrechnung in der Thomas-Fermischen Theorie ohne Austausch. S. 633.

Grundström, B. Die Feinstruktur der *C*-Bande von Calciumdeutrid. S. 171.

Güntherschulze, A. und Hesse, H. J. Ein neuer Effekt an Drähten mit Koronaentladung. S. 113.

Heidenreich, Fritz. Untersuchungen über die Polarisation der Raman-Streuung. S. 277.

Hermann, H. Herleitung der Paulischen Form des Laplaceschen Operators. S. 667.

Hermans, J. J. Über die Ionenbeweglichkeit. S. 681.

Herzog, Richard. Ablenkung von Kathoden- und Kanalstrahlen am Rande eines Kondensators, dessen Streufeld durch eine Blende begrenzt ist. S. 596.

—, W. Über den Gebrauch des Glimmerhalbschattenkompensators von Szivessy und Dierkesmann. S. 225.

— Die Temperaturabhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes von Nitrobenzol beim Umwandlungspunkt. S. 233.

Hesse, H. J. s. Güntherschulze, A.

Hippel, A. v. Das „Zählen" von Gasentladungen als Raumladungsproblem. S. 455.

Hörmann, Hans. Temperaturverteilung und Elektronendichte in frei brennenden Lichtbögen. S. 539.

Huber, E. s. Seidl, F.

Jacyna, Witold. Zur Bestimmung der absoluten Temperatur des normalen Wassergefrierpunktes. (Über ψ_0-Grenzwerte.) S. 107.

— Bemerkung über die neue Auffassung der kritischen Erscheinungen. S. 669.

—, Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Über den negativen Kohäsionsdruck. S. 774.

Jordan, P. Zur Quantenelektrodynamik. III. Eichinvariante Quantelung und Diracsche Magnetpole. S. 535.

Keller, F. Strömungsverlauf zwischen einer kleinen (punktförmigen) Glimmkathode und einer sehr großen (unendlichen) Anode bei Glimmentladungen in verschiedenen Gasen.

Koch, Jørgen und Walcher Wilhelm. Ionenoptische Abbildungen mit elektrischen Linsen. S. 131.

Kornetzki, M. Der Magnetostriktionsvolumeneffekt von Nickel und Magnetit. S. 662.

Kreuchen, Karl Heinz. Messung geringer Lichtintensitäten mit Hilfe von Zählrohren. II. S. 625.

Kujumzelis, Th. G. Raman-Spektra von Gläsern. S. 561.

Lüder, Heinrich. Zerstäubung von Metallen durch Aufprall langsamer Ionen und Messung des Schwellenwertes der Zerstäubung. S. 158.

Marek, J. s. Dolejšek, V.

Massey, H. S. W. s. Fraser, R. G. J.

Mecke, R. s. Timm, B.

Mengelkoch, Karl. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben. S. 46.

Mitra, S. M. Polarisierte Fluoreszenz organischer Verbindungen. S. 138.

Mohr, C. B. O. s. Fraser, R. G. J.

Müller, Erwin W. Eine Methode zur photographischen Messung der Intensität von Spektrallinien. S. 97.

Nakabayasi, Kugao. Über die Korntheorie. S. 211.

Nernst, W. Physikalische Betrachtungen zur Entwicklungstheorie der Sterne. S. 511.

Nikiforow, A. J. und Swiridow, T. M. Die Kathode als Strombegrenzer und Stromausschalter. S. 398.

Njegovan, V. Versuch einer kinetischen Deutung des inneren Effektes. S. 390.

Obnorsky, A. s. Jacyna, W.

Orowan, E. Zur Kristallplastizität. IV. Weitere Begründung des dynamischen Plastizitätsgesetzes. S. 573.

Parfentjew, T. s. Jacyna, W.

Paul, Hans Hermann. Über die Schichtung der positiven Säule in der Glimmentladung bei Wasserstoff. S. 330.

Petržílka, V. Längsschwingungen von rechteckigen Quarzplatten. S. 436.

Poddubny, W. s. Tartakowsky, P.

Rao, A. Veerabhadra. Intensität und Polarisation der Raman-Streuung in Flüssigkeiten. S. 154.

Rasetti, F. Über die beim Einfangen von langsamen Neutronen emittierten γ-Strahlen. S. 64.

Reimers, H.-J. s. Füchtbauer Chr.

Rogowski, W. und Wallraff, A. Fremdionisierung und Durchschlagssenkung bei Gasen. S. 758.

Sauter, Fritz. Zur Lösung der Dirac-Gleichung für ein zentralsymmetrisches Kraftfeld. S. 777.

Scharff, Gertrud. Über die Gültigkeit der Beckerschen Beziehung für die Anfangspermeabilität von stark gezogenem Nickeldraht. S. 73.

Scherzer, O. Zur Neutrinotheorie des Lichts. S. 725.

Schulz, P. s. Füchtbauer, Chr.

Seidl, F. und Huber, E. Einwirkung von Röntgen- und γ-Strahlen auf piezoelektrische Kristalle. S. 671.

Selényi, P. Elementare Ableitung des Gesetzes der Raumladungsströme. S. 395.

Sswerdlin, A. s. Godnew I.

Strübig, Heinrich. Das Potential eines mit Elektronen beschossenen isolierten Auffangschirmes. S. 538.

Swiridow, T. M. s. Nikiforow, A. J.

Tartakowsky, P. und Poddubny, W. Über die Natur der U-Zentren in Alkalihalogenidkristallen. S. 765.

Thoma, Alfred s. Awender, Hans.

Timm, B. und Mecke, R. Untersuchungen zum Raman-Effekt organischer Moleküle. S. 221.

Tombs, David M. s. Awender, Hans.

Ullmann, H. Vergleichende Messungen der Leitfähigkeit der Bunsenflamme mit Gleich- und Wechselstrom. S. 496.

Upmark, August. Eine Berichtigung. S. 402.

Valentiner, S. Über das System Nickel-Mangan. II. S. 745.

Walcher, Wilhelm s. Koch, Jørgen.

Wallraff, A. s. Rogowski, W.

Wilhelmy, Ernst. Über die Breite der $K\alpha$-Linien von gasförmigem Krypton und von Elementen in chemischen Verbindungen. S. 312.

Zeiller, O. s. Geiger, H.